JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE

Digitized by Google

8300
.503

Ch
39
689

Library of the

College of New Jersey.

Purchased 187

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFUNDZWANZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1878.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN UND REDIGIRT

VON

HERMANN KOLBE.

BAND 17.

LEIPZIG, 1878.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

(RECAP)

8300
.503   N.F., Bd 17

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

PRINCETON UNIVERSITY LIBRARY PAIR

INHALT
des siebenzehnten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(31. Januar 1878.)

Seite

Dr. Otto Mertens: Ueber einige Säurecyamide 1

Ernst Freiherr von Bibra: Chemisch-technische Mittheilungen: Wiederherstellung alter unleserlich gewordener Schrift; — das Weingrünmachen neuer Fässer; — Reinigung alter Oelgemälde 38

Josef Maria Eder: Ueber die Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen 44

Berthellot: Das Ueberschwefelsäure-Anhydrid 48

Zweites, drittes und viertes Heft.

(25. Februar 1878.)

R. Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Atom-Volume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen 49

M. Nencki: Bemerkung über die Carbaminsulfoessigsäure (Carbaminsulfoglykolsäure) 69

Dr. Gustav Wälchli: Ueber die Fäulniss des Elastin und Mucin 71

Digitized by Google

Seite

Dr. Constantin Kaufmann: Ueber die Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis ... 79
M. Nencki: Ueber die Zersetzung des Eiweisses durch schmelzendes Kali ... 97
Derselbe: Ueber den chemischen Mechanismus der Fäulniss 105
Dr. Ludwig Brieger: Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente ... 124
H. Kolbe: Kritik der Rectoratsrede von Aug. Kekulé: „über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“ ... 139
Derselbe: Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R. ... 157
Prof. E. Drechsel und H. Möller: Ueber Carbokomensäure- und Carbogallussäureäther (Vorläufige Notiz) 163
Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XXVII. Die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze ... 165

Fünftes Heft.

(30. April 1878.)

Julius Thomsen: Thermochemische Untersuchungen: XXVII. Die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze (Schluss) ... 177
F. Fittica: Ueber Nitrobenzoësäuren ... 184
Dr. H. Ost: Ueber Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser ... 228
M. Nencki: Bildung des Melamins aus Guanidin ... 235
Derselbe: Ueber Guanidinkohlensäureäther ... 237
Derselbe: Leichte Darstellung des Milchsäuretrichloräthylidenäthers ... 239
W. Kühne: Zur Geschichte der feuchten Gaskammern ... 240

Sechstes Heft.

(23. Mai 1878.)

Dr. C. Clewing: Ueber Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulfiten der Alkalien und alkalischen Erden ... 241

Digitized by Google

Seite

J. W. Gunning: Experimental-Untersuchung über Anaërobiose der Fäulnissbacterien 266
Dr. H. Ost: Noch ein Wort über Phenoldicarbonsäuren und Oxytrimesinsäure 282
Dr. N. F. Merrill: Darstellung von Dimethylanilin aus Trimethylphenylammoniumjodür 286
H. Kolbe: Glaubwürdigkeit chemischer Angaben 287
M. Nencki: Bemerkung zu der Notiz des Herrn Kühne „zur Geschichte der feuchten Gaskammern“ 288

Siebentes Heft.

(8. Juni 1878.)

R. Hermann: Fortgesetzte Untersuchungen über die Atomvolume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen: über die Constitution der isomeren Alkohole 289
R. Fresenius: Chemische Untersuchungen der warmen Quellen zu Schlangenbad 306
Dr. G. Reinhard: Ueber die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Resorcin und Aethylenalkohol 321
H. Kolbe: Zur Kennzeichnung der modernen Chemie 346
Derselbe: Ist anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure der Gesundheit nachtheilig? 347
M. A. Dupré: Bildung von sulfopropionsaurem Natron 350
Greene: Zersetzung des Aethylalkohols durch erhitztes Chlorzink 352

Achtes, neuntes und zehntes Heft.

(20. Juli 1878.)

Wilhelm Borchers: Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern 353
Dr. E. von Gorup-Besanez: Chemische Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen 371
Paul Degener: Methode einer titrimetrischen Bestimmung des Phenols 390
Derselbe: Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf Benzolsulfonsäure 394

Digitized by Google

Seite

Prof. von Nägeli: Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe 403

F. Fittica: Ueber die Constitution des Benzols.......... 428

Dr. Ernt Otto Beckmann: Ueber die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen 439

M. Nencki und N. Sieber: Ueber eine neue Synthese des Glykocyamins 477

Digitized by Google

Ueber einige Säurecyamide;

von

Dr. **Otto Mertens.**

Nachdem das Cyanamid von Cloëz und Cannizzaro[1]) im Jahre 1851 entdeckt worden war, wurden bald viele Verbindungen desselben bekannt, in denen Metalle oder Alkoholradikale den Wasserstoff zum Theil oder ganz vertraten, während es trotz vielfacher Bemühungen nicht gelingen wollte, ein Säureradikal an Stelle desselben einzuführen. Denn entweder waren die Versuche zur Darstellung von Säurecyamiden ohne Resultat geblieben, wie die von Nencki[2]) und Pike[3]), von denen der erstere Acetylcyamid aus Acetylsulfoharnstoff und Cyanquecksilber, der letztere Benzoylcyamid aus Benzoylsulfoharnstoff darzustellen versuchte, oder es war den Betreffenden, wie Drechsel[4]) und Gerlich[5]), nicht gelungen, das gesuchte Säurecyamid rein abzuscheiden, wenn gleich die von beiden angestellten Versuche es kaum zweifelhaft lassen, dass sie die von ihnen gesuchten Verbindungen unter den Händen gehabt haben. Da seitdem die Versuche zur Darstellung der Säurecyamide nicht weiter fortgesetzt worden sind, so nahm ich auf Anregung des Herrn Dr. Drechsel diese Arbeit wieder auf und bin hierbei zu Resultaten gelangt, die das Vorhandensein der gesuchten Körper unzweifelhaft machen, und die zu beschreiben der Zweck der folgenden Zeilen sein soll.

---

[1]) Compt. rend. **32,** 62.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **6,** 905.

[3]) Daselbst **6,** 1107.

[4]) Dies. Journ. [2] **11,** 343.

[5]) Daselbst [2] **13,** 281.

Digitized by Google

I. Darstellung von Acetylcyamid.

Wie Drechsel's[1]) Versuche gezeigt haben, erhält man bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Cyanamid in ätherischer Lösung einen weissen krystallinischen Körper, der in seiner Zusammensetzung der Formel des salzsauren Acetylcyamids sehr nahe kommt. Da jedoch diese Darstellungsweise hinsichtlich ihrer Ausbeute an Substanz gerade nicht sehr lohnend ist, so versuchte ich das Acetylcyamid durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Natriumcyamid darzustellen.

Bringt man Essigsäureanhydrid mit trocknem Natriumcyamid zusammen, so findet die Einwirkung unter so starker Wärmeentwicklung statt, dass die Masse grösstentheils verkohlt. Da auch starke Abkühlung die Zersetzung nicht völlig verhindert, so versuchte ich die Heftigkeit der Reaction durch Zusatz von Aether zu mildern. In der Erwartung, dass der Process nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O$$

Essigsäure-anhydrid.	Natrium-cyamid.	Acetylamid.	Essigsaures Natron.

verlaufen würde, verfuhr ich nach einigen vorläufigen Versuchen folgendermaassen:

21 Grm. trocknes Natriumcyamid wurden in einem geräumigen Kolben mit 500 Cc. absolutem Aether übergossen und hierzu, obiger Gleichung entsprechend, 33 Grm. Essigsäureanhydrid allmählich und unter gutem Abkühlen hinzugesetzt. Nach Beendigung der Reaction wurde die Masse kräftig durchgeschüttelt und der Kolben mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden, an dessen oberen Ende ein Chlorcalciumrohr angebracht war. Hieran wurden noch zwei mit Barytwasser gefüllte Kölbchen angefügt, und mit diesen zwei gleiche, die Kalilauge enthielten und zur Abhaltung der Kohlensäure von Aussen

[1]) Dies. Journ. [2] **11**, 345.

Digitized by Google

her dienten, verbunden. Nachdem der Apparat so zusammengesetzt war, wurde der Kolben auf dem Wasserbade sechs Tage lang erhitzt, wobei sich allmählich Kohlensäure entwickelte, die im vorgeschlagenen Barytwasser nachgewiesen wurde. Als nach der angegebenen Zeit sowohl der Geruch nach Essigsäureanhydrid nicht verschwunden, als auch noch Cyanamid in der ätherischen Lösung nachzuweisen war, wurde die letztere vom Niederschlage abfiltrirt und in das Filtrat so lange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, als noch etwas absorbirt wurde. Es entstand ein bedeutender weisser Niederschlag, der, einer Chlorbestimmung zu Folge, aus fast reinem salzsaurem Cyanamid bestand.

0,4783 Grm. Substanz wurden in Wasser gelöst und, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Erhalten wurden 1,1791 Grm. AgCl = 0,291693 Grm. Cl = 60,98 % Cl.

		Berechnet.	Gefunden.
C	= 12	10,43	—
N_2	= 28	24,35	—
H_4	= 4	3,48	—
Cl_2	= 71	61,74	60,98
	115	100,00	

Da hiernach die ätherische Lösung kein Acetylcyamid enthalten konnte, so musste die Reaction anders als nach der oben aufgestellten Gleichung verlaufen sein, eine Annahme, die auch durch die Untersuchung des weissen, im Kolben zurückgebliebenen Rückstandes bestätigt wurde. Derselbe, welcher nach obiger Gleichung eigentlich aus essigsaurem Natron bestehen musste, wurde in Wasser gelöst und zu dieser Lösung verschiedene Metallsalze hinzugefügt, die jedoch, mit Ausnahme von salpetersaurem Silber, keine verwendbaren Niederschläge gaben. Da der erhaltene weisse, flockige Silberniederschlag weder aus essigsaurem Silber, noch aus Silbercyamid bestand, so lag die Vermuthung nahe, dass derselbe das Silbersalz des Acetylcyamids, hervorgegangen aus ursprünglich gebildetem Natriumacetylcyamid, sei. Ich wiederholte nun den ersterwähnten Versuch, jedoch mit der Abänderung, dass

Digitized by Google

ich auf zwei Moleküle Natriumcyamid ein Molekül Essigsäureanhydrid einwirken liess, unter der Voraussetzung, dass, ähnlich wie Bässler[1]) bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumcyamid fand, der Process nach folgender Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}N$$

Natrium-cyamid	Essigsäure-anhydrid	Natriumacetyl-cyamid	Essigsaures Natron	Cyanamid

verlaufen würde.

73 Grm. (2 Mol.) vollkommen trocknes Natriumcyamid wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit etwa 700 Cc. absolutem Aether übergossen, derselbe auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, und hierauf, vermittelst eines in den Stopfen des Kolbens eingelassenen Scheidetrichters, 58 Grm. (1 Mol.) mit dem gleichen Volum Aether verdünntes Essigsäureanhydrid in die siedende Mischung in kleinen Antheilen und unter häufigem Umschütteln eingetragen. Nach jedem Zusatz von Essigsäureanhydrid erfolgte, je nach der zugelassenen Menge, eine mehr oder weniger heftige Reaction, die zuweilen eine Abkühlung des Kolbens nöthig machte. Im Uebrigen war der Apparat ebenso, wie der früher erwähnte zusammengesetzt, während ich bei den späteren Digestionen die Kölbchen mit Barytwasser und Kalilauge wegliess und nur das Chlorcalciumrohr zur Abhaltung von Feuchtigkeit beibehielt. Die Masse wurde nun ca. 3—4 Stunden lang digerirt, wobei nur eine äusserst schwache Kohlensäureentwicklung auftrat, die im vorgeschlagenen Barytwasser nachgewiesen wurde. Hierauf wurde der Kolben, da sein Inhalt den Geruch nach Essigsäureanhydrid fast vollständig verloren hatte, vom Wasserbade genommen, der Aether von dem weissen Niederschlage abgegossen, und letzterer so lange mit Aether ausgewaschen, bis durch essigsaures Kupfer nur noch eine ganz geringe Spur von Cyanamid

1) Dies. Journ. [2] **16**, 165.

Digitized by Google

nachzuweisen war. Da man auf diese Weise sehr grosse Quantitäten Aether verbraucht, so wandte ich bei späteren Darstellungen — vorausgesetzt, dass ich eine feste Masse hatte — zur Trennung vom Cyanamid einen Drechselschen Extractionsapparat an, mit dem man, in verhältnissmässig kurzer Zeit und mit Aufwand von wenig Aether, dieselben Resultate erzielt. Da, wenn die oben angegebene Gleichung richtig, der Aether Cyanamid enthalten musste, so vereinigte ich die zuerst abgegossene ätherische Lösung mit dem Waschäther und destillirte ab. Der Rückstand wurde über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume stehen gelassen, wo das Ganze in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte, der an seinen charakteristischen Reactionen gegen Kupfer-, Silber- und Bleilösung als Cyanamid erkannt wurde. Die Menge desselben kam hier, wie auch bei den meisten späteren Versuchen, der berechneten stets sehr nahe.

Der weisse Rückstand, der nach obiger Gleichung aus einem Gemisch von essigsaurem Natron und Natriumacetylcyamid bestehen musste, wurde nun in Wasser gelöst und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt. Es wurde hierzu etwas mehr als die zur Ausfällung des Silberacetylcyamids nöthige berechnete Menge Silberlösung angewandt, da ja die wässrige Lösung noch Spuren von Cyanamid enthielt, in Folge dessen auch der Niederschlag nicht rein weiss, sondern graugelb gefärbt ausfiel. Um das vermuthete Silberacetylcyamid vom beigemengten Silbercyamid zu trennen, behandelte ich den ganzen Niederschlag mit Ammoniak, worin das letztere ungelöst blieb, während das erstere leicht in Lösung ging. Aus dem Filtrat wurde durch vorsichtigen Zusatz von Salpetersäure ein rein weisser Niederschlag ausgefällt, der zu Anfang, auch bei starkem Umrühren, stets grob flockig ausfiel, aber, wenn der Neutralisationspunkt fast erreicht worden, fein pulverig und krystallinisch wurde und sich nunmehr schnell und scharf abschied. Da Salpetersäure, zumal in concentrirtem Zustande, zersetzend auf diesen Körper einwirkt, so liess ich beim Ausfällen desselben die Flüssigkeit stets ganz schwach

alkalisch. Der erhaltene rein weisse Niederschlag wurde nun noch zwei Mal in Ammoniak gelöst und mit Salpetersäure wieder ausgefällt, filtrirt, sorgfältig mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Salpetersäurereaction, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und, vor Licht geschützt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt bei dieser Darstellung 36 Grm. eines rein weissen krystallinischen Niederschlages, allerdings, wie ich bemerken muss, die geringste Ausbeute von allen Darstellungen dieser Verbindung.

Die Analyse dieses und eines später auf gleiche Weise dargestellten Körpers ergab folgende Werthe:

I. 1) 0,5753 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,4035 Grm. CO_2 = 0,110045 Grm. C = 19,12 % C und
0,0825 Grm. H_2O = 0,009166 Grm. H = 1,59 % H.

2) 0,5432 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 69 Cc. N-Gas bei 742 Mm. Barometerstand und 8,6° = 0,08114365 Grm. N = 14,93 % N.

3) 0,4752 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure ausgefällt. Erhalten wurden:

0,3559 Grm. AgCl = 0,267855 Grm. Ag = 56,36 % Ag.

II. 1) 0,2505 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,1741 Grm. CO_2 = 0,047481 Grm. C = 18,95 % C und
0,0362 Grm. H_2O = 0,004022 Grm. H = 1,60 % H.

2) 0,4138 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 53 Cc. N-Gas bei 756,5 Mm. Barometerstand und 18° = 0,06093156 Grm. N = 14,72 % N.

3) 0,8757 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure ausgefällt. Erhalten wurden:

0,6544 Grm. AgCl = 0,492510 Grm. Ag = 56,24 % Ag.

	Berechnet.	I.			II.		
		I.	II.	III.	I.	II.	III.
C_3 = 36	18,85	19,12	—	—	18,95	—	—
H_3 = 3	1,57	1,59	—	—	1,60	—	—
N_2 = 28	14,66	—	14,93	—	—	14,72	—
Ag = 108	56,54	—	—	56,36	—	—	56,24
O = 16	8,38	—	—	—	—	—	—
191	100,00						

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, stimmt die ge-

Digitized by Google

fundene Zusammensetzung genau mit der für das Silberacetylcyamid berechneten überein, so dass ein Zweifel an der Existenz des gesuchten Körpers nicht mehr möglich ist.

Das Silberacetylcyamid ist ein weisser krystallinischer Körper, unlöslich in Wasser, leicht jedoch in Ammoniak und Salpetersäure, in letzterer jedoch nur unter Zersetzung löslich. Im Röhrchen erhitzt, zersetzt es sich, ohne etwa, wie das Silbercyamid, zu verpuffen, unter Verbreitung eines Geruches nach Acetonitril, während als Rückstand weisses Metall bleibt.

Die so erhaltene Silberverbindung diente mir nun als Ausgangspunkt für die Darstellung der in folgenden Zeilen näher beschriebenen Verbindungen.

Acetylcyamid.

Da es mir nicht gelungen war, das Acetylcyamid direct, durch Zusammenbringen von 1 Mol. Natriumcyamid mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid, zu erhalten, so wählte ich zur Darstellung desselben die oben beschriebene Silberverbindung, die, wie ich erwartete, sich mit Schwefelwasserstoff auf folgende Weise zersetzte:

$$2\left(\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ Ag \\ CN \end{matrix}\right\}N\right) + H_2S = Ag_2\,S + 2\left(\left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ H \\ CN \end{matrix}\right\}N\right)$$

2 Mol. Silberacetylcyamid — Schwefelwasserstoff — Schwefelsilber — 2 Mol. Acetylcyamid.

Behufs der Darstellung suspendirte ich 10 Grm. fein gepulvertes, in einem Kochfläschchen befindliches Silberacetylcyamid in ca. 200 Cc. wasserfreiem Aether und leitete vollkommen trocknes Schwefelwasserstoffgas ein, welches nach kurzer Zeit eine völlige Zersetzung bewirkte, worauf die Schwärzung der weissen Silberverbindung hindeutete. Nach beendigter Einwirkung wurde, um den Schwefelwasserstoff zu verjagen, so lange trockne Kohlensäure hindurch geleitet, bis der Geruch nach ersterem verschwunden war. Als dies geschehen, wurde vom Schwefel-

Digitized by Google

silber abfiltrirt, dasselbe mehrmals mit Aether ausgewaschen, das ätherische Filtrat durch Destilliren vom Aether befreit, und der Rückstand über Schwefelsäure gestellt. Da derselbe nach mehrstündigem Stehen selbst beim Berühren mit einem spitzen Gegenstande nicht erstarrte, so versetzte ich ihn wieder mit Aether und brachte ihn dann über geschmolzenes Chlorcalcium, um jeden etwa beigemengten Rest von Wasser zu entfernen. Nach zweitägigem Stehen wurde die ätherische Lösung vom Chlorcalcium abgegossen und, nachdem der Aether abdestillirt worden, wieder über Schwefelsäure gestellt. Da auch jetzt keine Krystallausscheidung erfolgte, so versuchte ich, die Flüssigkeit dnrch starke Abkühlung dahin zu bringen; allein auch dies blieb ohne Erfolg.

Dieses höchst wahrscheinlich aus Acetylcyamid bestehende Liquidum stellte eine schwach gelb gefärbte, syrupöse, nicht krystallisirende Flüssigkeit dar von stark saurer Reaction und ziemlichem Aetzungsvermögen. Es verhält sich sehr ähnlich wie das Cyanamid, löst sich leicht in Wasser unter Abscheidung weisser Flocken, in Aether, Alkohol und Chloroform, während es von Benzol nicht aufgenommen wird. Beim Erhitzen im Röhrchen geht es, unter explosionsartigem Geräusch und Ausgabe eines Geruches nach Aldehyd, in eine feste, bräunlich gefärbte Masse über. Da ich nur wenig von diesem anscheinend nicht ganz reinen Liquidum besass, so versuchte ich, weil Reinigungsversuche nur schwierig anzustellen und in Folge dessen eine Analyse nutzlos war, den Beweis für die Existenz des erhaltenen Acetylcyamids auf einem anderen Wege zu erbringen. Als die zweckmässigste Art und Weise, dies zu erreichen, erschien mir die, aus der muthmaasslichen Acetylcyamidlösung die oben erwähnte Silberverbindung darzustellen und zu analysiren.

Silberacetylcyamid.

Zur Darstellung der Silberverbindung aus der Acetylcyamidlösung wurde die syrupöse Flüssigkeit stark mit

Digitized by Google

Wasser verdünnt, wobei sich weisse Flocken abschieden, filtrirt und mit Silbernitratlösung versetzt, die sofort einen weissen Niederschlag hervorrief. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und behufs völliger Reinigung in Ammoniak gelöst und mit verdünnter Salpetersäure wieder ausgefällt. Der krystallinische weisse Niederschlag wurde mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet. Die Analyse des auf diese Weise dargestellten Körpers ergab folgende Resultate:

1) 0,0957 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 12 Cc. N-Gas bei 752,6 Mm. Barometerstand und 14,6° entsprechend 0,01394049 Grm. N = 14,56 % N.

2) 0,1935 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure ausgefällt. Erhalten wurden:

0,1448 Grm. AgCl = 0,108978 Grm. Ag = 56,31 % Ag.

		Berechnet.	I.	II.
C_3	= 36	18,85	—	—
H_3	= 3	1,57	—	—
N_2	= 28	14,66	14,56	—
Ag	= 108	56,54	—	56,31
O	= 16	8,38	—	—
	191	100,00		

Da diese Zahlen gut mit den für das Silberacetylcyamid berechneten, sowie mit den früher (S. 6) erhaltenen übereinstimmen, so bestätigt diese Analyse zur Evidenz, dass dieses Liquidum aus dem gesuchten Acetylcyamid bestanden haben muss, das jedoch vermuthlich durch irgend eine geringe Verunreinigung an der Krystallisation verhindert worden ist.

Das hieraus dargestellte Silberacetylcyamid zeigt in seinem äusseren Verhalten alle die Eigenschaften, die ich schon bei der früher (S. 7) erwähnten Silberverbindung angeführt habe, weshalb ich sie hier übergehen kann.

Natriumacetylcyamid.

Wie wir gesehen, erhält man, der oben (S. 4) erwähnten Gleichung zu Folge, bei der Digestion von Essigsäure-

Digitized by Google

anhydrid mit Natriumcyamid ein Gemisch von essigsaurem Natron und Natriumacetylcyamid. Da jedoch beide Körper kaum oder nur äusserst schwierig von einander zu trennen sind, so versuchte ich, das Natriumacetylcyamid aus der oben beschriebenen Silberverbindung durch Einwirkung von Chlornatrium darzustellen. Das Verfahren, welches ich hierbei einschlug, will ich im Folgenden etwas näher beschreiben:

15,8055 Grm. fein gepulvertes Silberacetylcyamid wurden in einer Schale mit Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erhitzt und hierzu 4,84 Grm. in Wasser gelöstes Chlornatrium allmählich und unter Umrühren hinzugesetzt. Obgleich die Umsetzung ziemlich schnell vor sich zu gehen schien, so musste doch die Masse eine Stunde lang auf dem Wasserbade digerirt werden, da während dieser Zeit noch Chlor in der wässrigen Lösung nachzuweisen war. Als dies verschwunden, wurde vom Chlorsilber abfiltrirt, letzteres ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die hierbei zurückgebliebene weisse Salzmasse wurde behufs der Reinigung in nicht zu wenig siedendem Alkohol gelöst, filtrirt und das Filtrat nach dem Erkalten mit absolutem Aether versetzt, der einen weissen fein krystallinischen Niederschlag hervorrief. Derselbe wurde von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Aether ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Ich erhielt so 8 Grm. (ber. 8,771 Grm.) der reinen trocknen Verbindung.

Dieselbe ist ein rein weisses krystallinisches Pulver, das mit der grössten Begierde Wasser anzieht und sich darin löst. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem leicht löslich, während es in Aether unlöslich ist. Vorsichtig über Schwefelsäure verdunstet, krystallisirt die wässrige Lösung in grossen octaëdrischen Gestalten, die jedoch eben so schnell Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfliessen, wie das feine, durch Aether gefällte Krystallpulver. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es und entwickelt Acetonitril.

Digitized by Google

Die Analyse der erhaltenen Verbindung gab folgende Zahlen:

1) 0,6070 Grm. Substanz wurden in einem langhalsigen Kochfläschchen in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt und durch auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleiteten Untersalpetersäuredampf zersetzt, wobei die Masse stark in's Schäumen gerieth. Nach beendigter Zersetzung wurde die Untersalpetersäure durch Kochen verjagt, der Rückstand im Platintiegel eingedampft und das erhaltene schwefelsaure Natron geglüht und gewogen. Ich erhielt hierbei:

0,4058 Grm. Na_2SO_4 = 0,131456 Grm. Na = 21,65 % Na.

2) 0,1801 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 41,5 Cc. N-Gas bei 738 Mm. Barometerstand und 12° = 0,0478204 Grm. N = 26,55 % N.

	Berechnet.	I.	II.
C_3 = 36	33,97	—	—
H_3 = 3	2,83	—	—
O = 16	15,09	—	—
N_2 = 28	26,41	—	26,55
Na = 23	21,70	21,65	—
106	100,00		

An dieser Stelle will ich noch einer anderen Darstellungsweise dieser Natriumverbindung erwähnen. Als ich nämlich zu in Wasser gelöstem salzsaurem Acetylcyamid, das ich der Güte des Herrn Dr. Drechsel verdankte, kohlensaures Natron hinzusetzte, entwickelte sich Kohlensäure, und ich erhielt, beim Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade, eine weisse Krystallmasse, die der aufgestellten Gleichung zu Folge:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ CN \end{matrix}\right\} N \cdot HCl}_{\text{Salzs. Acetylcyamid}} + Na_2CO_3 = NaCl + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \\ CN \end{matrix}\right\} N}_{\text{Natriumacetylcyamid}} + H_2O + CO_2$$

aus Chlornatrium und Natriumacetylcyamid bestehen musste. Dieselbe wurde, um sie vom beigemengten Chlornatrium zu trennen, mehrmals in siedendem Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Die so erhaltene rein weisse Verbindung zeigt in ihrem Aeussern genau dasselbe Verhalten, wie das oben erwähnte Natriumacetylcyamid; es hat dieselbe Krystallform und die gleiche Löslichkeit in Wasser

und Alkohol. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung desselben mit Silbernitrat erhält man einen weissen krystallinischen Niederschlag, der mit dem Silberacetylcyamid die Farbe, Gestalt, sowie das Verhalten gegen Wasser, Ammoniak und Salpetersäure gemeinsam hat. Analysen der beiden Verbindungen konnte ich, wegen der allzu geringen mir zu Gebote stehenden Quantität, nicht ausführen. Man sieht jedoch, dass der von Drechsel eingeschlagene Weg ebenfalls, wenn auch nicht so bequem, wie der von mir angegebene, zur Darstellung des Acetylcyamids, sowie seiner Derivate führt.

Da, wie Gerlich[1]) angiebt, bei der trocknen Destillation von Natriumbenzoylcyamid Benzonitril und cyansaures Natron entsteht, so lag die Vermuthung nahe, dass sich das Natriumacetylcyamid ebenso verhalten und der Process nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \\ CN \end{matrix}\right\} N = CH_3CN + CNONa.$$

Natriumacetylcyamid — Acetonitril — Cyansaures Natron

4 Grm. vollkommen trocknes Natriumacetylcyamid wurden in ein mit einem kleinen Kühler und Vorlage versehenes Retörtchen gebracht und langsam der trocknen Destillation unterworfen. Gar bald begann die Masse sich zu bräunen und schmolz dann zu einer rothbraunen Flüssigkeit zusammen, während ein hellgelbes Liquidum überdestillirte, das aus Acetonitril bestand. Dasselbe wurde durch seine charakteristische Flamme und seine Flüchtigkeit bei ca. 80° nachgewiesen; eine Analyse davon zu machen, war wegen der allzu geringen Menge unmöglich. Der Rückstand in der Retorte wurde in Wasser gelöst, mit einer genügenden Menge von schwefelsaurem Ammoniak versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrfach mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung

[1]) Dies. Journ. [2] **13**, 288.

Digitized by Google

ebenfalls auf dem Wasserbade verdunstet, wobei eine geringe Quantität einer weissen krystallinischen Substanz zurückblieb. Erhitzt man dieselbe im Röhrchen, so schmilzt sie unter Entwicklung von Ammoniakdämpfen und Bildung eines weissen krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Sublimats, und es hinterbleibt schliesslich ein fester Rückstand. Dieser sowohl, wie auch das Sublimat, wurde auf Cyanursäure resp. Biuret untersucht, ohne dass deutliche Reactionen für beide erhalten werden konnten. Da sich jedoch der erhaltene weisse Körper im Grossen und Ganzen dem Harnstoff sehr ähnlich verhält, so ist wohl hiermit die Richtigkeit der Gleichung hinsichtlich der Entstehung des cyansauren Natrons so ziemlich bewiesen.

Kaliumacetylcyamid.

Eine dem Natriumacetylcyamid analoge Kaliumverbindung existirt ebenfalls, doch habe ich dieselbe, wegen Mangel an Material, nicht näher untersuchen können. Man erhält sie ebenso, wie die oben (S. 9) erwähnte Natriumverbindung, durch längeres Digeriren von in Wasser suspendirtem Silberacetylcyamid mit wässriger Chlorkaliumlösung, nach der Gleichung:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \\ CN \end{matrix}\right\} N}_{\text{Silberacetylcyamid}} + KCl = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \\ CN \end{matrix}\right\} N}_{\text{Kaliumacetylcyamid}} + AgCl.$$

Es ist eine weisse krystallinische Salzmasse, die ebenso, wie die Natriumverbindung, äusserst leicht an der Luft zerfliesst, sich in Wasser und siedendem Alkohol leicht löst und aus letzterer Lösung durch absoluten Aether wieder abgeschieden wird. Da bei der Darstellung der Kaliumverbindung genau ebenso, wie bei der des Natriumacetylcyamids, verfahren wurde, und sich beide ausserdem sehr in ihrem äusseren Verhalten gleichen, so kann wohl auch ohne analytischen Beleg die Existenz des Kaliumacetylcyamids als völlig erwiesen angesehen werden.

Digitized by Google

Diacetylcyamid.

Da im Cyanamid beide Wasserstoffatome durch Metalle und zusammengesetzte Radicale vertretbar sind, so versuchte ich ein diacetylirtes Cyanamid darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Silberacetylcyamid mit Chloracetyl behandelt, da ich annahm, dass wegen der grossen Affinität des Chlors zum Silber sich diese Verbindung am leichtesten zersetzen und der Process nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Ag \\ CN \end{matrix}\right\} N + CH_3COCl = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \\ CN \end{matrix}\right\} N + AgCl.$$

Silberacetylcyamid — Chloracetyl — Diacetylcyamid

Wie mich jedoch vorläufige Versuche belehrt hatten, entsteht diese Verbindung nicht unter allen Umständen, besonders dann nicht, wenn das Chloracetyl salzsäurehaltig, oder der angewandte Aether nicht vollständig wasser- und alkoholfrei ist. Um diesen Bedingungen zu genügen, wurden 16 Grm. feingepulvertes Silberacetylcyamid, die sich in einem Kolben unter völlig wasser- und alkoholfreiem Aether befanden, mit 6,5 Grm. frisch fraktionirtem Chloracetyl versetzt, und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Nach einiger Zeit begann sich das Silberacetylcyamid zu bräunen, was, da der Kolbeninhalt gegen Licht geschützt war, nur eine Folge der eingetretenen Zersetzung sein konnte. Als nach fünfstündigem Erhitzen die Masse nur noch ganz schwach nach Chloracetyl roch, wurde die Digestion unterbrochen und die ätherische Lösung vom Chlorsilber abfiltrirt. Dasselbe wurde mit Aether ausgewaschen, der mit dem Filtrat vereinigte Aether zum grössten Theile abdestillirt und der Rückstand zum Verdunsten über Schwefelsäure gestellt, wo er nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Da jedoch die Krystalle mit einer klebrigen Substanz verunreinigt waren, so wurden sie zwischen Fliesspapier abgepresst und mit Aether übergossen, worin sie sich

unter Zurücklassung einer gelblich gefärbten schmierigen Masse lösten. Von dieser Lösung wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand verdunstet und die erhaltenen weissen Krystalle wiederum zwischen Fliesspapier abgepresst. Obgleich die Substanz jetzt immer noch nicht völlig frei von der beigemengten klebrigen Verunreinigung war, so musste ich doch, da durch einen Unglücksfall zwei Drittel derselben verloren gegangen waren, und mir auch ausserdem die nöthige Zeit und das Material zur Darstellung einer neuen Quantität fehlten, von derselben eine Analyse vornehmen. Wenn nun auch die hierbei erhaltenen Zahlen nicht absolut genau mit den nach der Formel berechneten übereinstimmen, so kann doch, schon der ganzen Darstellungsweise nach, wohl kaum darüber ein Zweifel obwalten, dass die analysirte Substanz wirklich das gesuchte, wenn auch noch etwas verunreinigte Diacetylcyamid gewesen sei. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2002 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,3520 Grm. CO_2 = 0,0960 Grm. C = 47,95 % C und
0,0980 Grm. H_2O = 0,010888 Grm. H = 5,43 % H.

2) 0,1950 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 36,5 Cc. N-Gas bei 738 Mm. Barometerstand und 12° = 21,57 % N.

	Berechnet.	I.	II.
C_5 = 60	47,62	47,95	—
H_6 = 6	4,76	5,43	—
O_2 = 32	25,40	—	—
N_2 = 28	22,22	—	21,57
126	100,00		

Das so erhaltene Diacetylcyamid ist ein weisser in rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol löst, während er in Wasser, analog dem Baessler'schen Cyamidodikohlensäureäther[1]), so gut wie unlöslich ist. Der Schmelzpunkt desselben muss sehr niedrig liegen, da es sich schon bei ca. 65°

1) Dies. Journ. [2] **16**, 134.

Digitized by Google

vollständig zersetzt; eine Erfahrung, die ich beim Trocknen dieser Substanz im Luftbade machte. Eine Schmelzpunktbestimmung auszuführen habe ich, da die Substanz nicht ganz rein war, als zwecklos unterlassen.

Da es mir nicht möglich war, das Diacetylcyamid nochmals auf die erwähnte Weise darzustellen, so versuchte ich, es durch Einwirkung von 2 Mol. Chloracetyl auf 1 Mol. Kupfercyamid zu erhalten, in der Erwartung, dass der Process nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$\left.\begin{matrix} Cu \\ CN \end{matrix}\right\} N + 2\,(CH_3\,CO\,Cl = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3\,O \\ C_2\,H_3\,O \\ CN \end{matrix}\right\} N + Cu\,Cl_2.$$

Kupfer-cyamid   2 Mol. Chlor-acetyl   Diacetylcyamid

Zu 15 Grm. Kupfercyamid, das sich in einem Kolben unter absolutem Aether befand, wurden, gemäss der oben angegebenen Gleichung, 22,8 Grm. Chloracetyl ganz allmählich und unter häufigem Umschwenken eingetragen. Hierbei erfolgte, als noch nicht alles Chloracetyl zugesetzt war, eine so heftige Reaction, dass ein Theil der Masse herausgeschleudert wurde, während der Kolben sich stark erwärmte. Um weitern Verlusten vorzubeugen, wurde derselbe stark abgekühlt und nun der Rest Chloracetyl in längern Zwischenräumen und in kleinen Antheilen eingetragen. Nachdem alles zugesetzt worden, wurde der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sich das braunschwarze Kupfercyamid allmählich in eine grünlichgraue Masse verwandelte. Da dieselbe stark stiess, so wurde, als weiter keine Veränderung wahrzunehmen war, der Aether vom Niederschlage abfiltrirt, hierauf grösstentheils abdestillirt und die ätherische Flüssigkeit zum Verdunsten über Schwefelsäure gestellt, wo nach einiger Zeit eine reichliche Krystallausscheidung stattfand. Behufs der Reinigung wurde diese Krystallmasse zwischen Fliesspapier abgepresst, nochmals in Aether gelöst, filtrirt und nach Verjagung desselben wiederum zum Auskrystallisiren über

Digitized by Google

Schwefelsäure gestellt: eine Operation, die nochmals wiederholt wurde.

Die so erhaltenen Krystalle, die sich durch ihre nadelförmige Gestalt wesentlich von dem früher aus Silberacetylcyamid und Chloracetyl erhaltenen Diacetylcyamid unterschieden, wurden analysirt und ergaben folgende Werthe:

1) 0,1873 Grm. Substanz wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt und ergaben hierbei:

0,2415 Grm. CO_2 = 0,065863 Grm. C = 35,16 % C und
0,1030 Grm. H_2O = 0,011444 Grm. H = 6,10 % H.

2) 0,1619 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 38,7 Cc. N-Gas bei 738,8 Mm. Barometerstand und 12° = 0,04464251 Grm. N = 27,57 % N.

Die so erhaltenen Zahlen führen zu der empirischen Formel $C_3H_6O_2N_2$, die mit der des Acetylharnstoffs vollständig übereinstimmt.

		Berechnet.	I.	II.
C_3	= 36	35,30	35,16	—
H_6	= 6	5,88	6,10	—
O_2	= 32	31,37	—	—
N_2	= 28	27,45	—	27,57
	102	100,00		

Man ersieht hieraus, dass die erwartete Umsetzung in Diacetylcyamid und Kupferchlorid nicht vor sich gegangen sein kann, da ja das erstere eine ganz andere Zusammensetzung hat. Da möglicherweise dem angewandten Kupfercyamid nicht die Formel $\left.\begin{matrix}Cu\\CN\end{matrix}\right\}N$, sondern $\left.\begin{matrix}HO\,Cu\\H\\CN\end{matrix}\right\}N + H_2O$ zukommt, so hat sich vielleicht der Process nach folgender Gleichung vollzogen:

$$\underbrace{\left(\left.\begin{matrix}HO\,Cu\\H\\CN\end{matrix}\right\}N + H_2O\right)}_{\text{Kupfercyamid}} + \underbrace{2\,(CH_3\,CO\,Cl)}_{\text{2 Mol. Chloracetyl}} = Cu\,Cl_2$$

$$+ \underbrace{CO\left\{\begin{matrix}NH\,.\,CO\,CH_3\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetylharnstoff}} + \underbrace{CH_3\,COOH}_{\text{Essigsäure}},$$

für welche Gleichung der Essigsäuregeruch der Mutterlauge spricht.

Der so erhaltene Acetylharnstoff ist ein feines weisses in Nadeln krystallisirendes Pulver, das sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und Alkohol löst, woraus es sich beim Erkalten zum grössten Theile wieder ausscheidet.

II. Darstellung von Butyrylcyamid.

Da einige Vorversuche ergeben hatten, dass man bei der Einwirkung von Chlorbutyryl auf Cyanamid nur zu ähnlichen Resultaten gelangen würde, wie sie Drechsel bei Behandlung des Cyanamids durch Chloracetyl erhalten, so liess ich zur Darstellung des Butyrylcyamids, resp. seiner Derivate, in ähnlicher Weise, wie früher, 1 Mol. Buttersäureanhydrid auf 2 Mol. in Aether suspendirtes Natriumcyamid einwirken, in der Erwartung, dass die Reaction nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Buttersäure-anhydrid}}{\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{2 Mol. Natrium-cyamid}}{2\left.\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Natriumbu-tyrylcyamid}}{\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Na\\CN\end{matrix}\right\}N} + \underset{\text{Buttersaures Natron}}{\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\Na\end{matrix}\right\}O} + \underset{\text{Cyanamid}}{\left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}N}$$

verlaufen würde.

Das Verfahren war im Allgemeinen das nämliche, wie bei der Darstellung des Acetylcyamids. Zu 29 Grm. Natriumcyamid, das sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben unter Aether befand, wurden, nachdem der Aether ins Sieden gerathen, obiger Gleichung entsprechend, 36 Grm. mit dem gleichen Volum Aether verdünntes Buttersäureanhydrid allmählich und in kleinen Quantitäten eingetragen. Beim jedesmaligen Zusatze von Anhydrid erfolgte eine lebhafte Reaktion, die, sobald die zugelassene Menge ein ganz geringes Quantum überschritt, eine solche Stärke annahm, dass der Aether bis weit in den Kühler getrieben wurde. Als Alles zugesetzt und das Ganze noch einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt

Digitized by Google

worden, verdickte sich die Masse im Kolben bis zur Butterconsistenz, trotzdem der Aether im Sieden und der Kolben häufig und derb umgeschüttelt worden war. In Folge dessen wurde noch Aether mittelst des im Stopfen eingelassenen Scheidetrichters hinzugefügt, der die Masse etwas beweglicher machte, und die Digestion noch einige Stunden fortgesetzt. Nach ca. 3—4 stündigem Erhitzen begann die weisse Masse am Boden des Kolbens sich schwachgelb zu färben, worauf, um einer etwaigen Zersetung vorzubeugen, die Digestion beendigt wurde, zumal da auch der untensive Geruch nach Buttersäureanhydrid verschwunden war: ein sicheres Zeichen für die Beendigung der Reaction. Da sich diese dickliche weisse Masse, die, nach der oben angeführten Gleichung, ziemlich viel Cyanamid enthalten musste, nur schwer und unter Aufwand von viel Aether von diesem hätte befreien lassen, so wurde, um wenigstens das meiste auf mechanischem Wege zu entfernen, die ganze Masse in Wasser gelöst und vom darüberstehenden cyanamidhaltigen Aether mittelst eines Scheidetrichters getrennt. Auf diese Weise wurde die Hauptmasse des Cyanamids vom vermuthlich gebildeten Natriumbutyrylcyamid, das sich in der wässrigen Lösung neben buttersaurem Natron befand, abgeschieden, der letzte Rest davon aber, um nicht allzuviel Silberlösung opfern zu müssen, durch Zusatz von essigsaurem Kupfer und kohlensaurem Natron — das letztere zur Abstumpfung der freiwerdenden Essigsäure — entfernt. Von dem Kupfercyamidniederschlage wurde abfiltrirt, derselbe mit kaltem Wasser sorgfältig ausgewaschen und zu dem mit dem Waschwasser vereinigten, stark verdünnten Filtrat Silbernitratlösung hinzugesetzt, wodurch sofort ein weisser, zuerst grobflockiger, später feiner werdender Niederschlag entstand. Um denselben vom beigemengten buttersauren Silber, das sich, seiner geringen Löslichkeit in Wasser halber, in kleinen Quantitäten mit ausgeschieden haben konnte, zu befreien, wurde er in verdünntem Ammoniak gelöst und mit stark verdünnter Salpetersäure vorsichtig und unter stetem Umrühren wieder ausgefällt. Trotz

Digitized by Google

dieser Vorsichtsmassregeln fiel der Niederschlag in groben Flocken aus, die aber, als der Neutralisationspunkt fast erreicht war, nicht, wie das Silberacetylcyamid, feinpulvrig und krystallinisch wurden, sondern sich zu einer klebrigen Masse zusammenballten. Dieselbe wurde nach einiger Zeit, ähnlich, wie dies Baessler von seinem Silbercyamidokohlensäureäther[1]) angiebt, so fest, dass die gebildeten Klumpen, um sie, behufs der Reinigung, in Ammoniak lösen zu können, in einem Mörser zerrieben werden mussten. Als dies geschehen löste ich das erhaltene feine Pulver in verdünntem Ammoniak auf und fällte wieder mit Salpetersäure aus. Aber auch jetzt wurde der Niederschlag, sowie bei weitern fünf, auf gleiche Weise angestellten Reinigungsversuchen, wieder ebenso klumpig und fest. Nun wurde die ammoniakalische Lösung bis auf 0° abgekühlt und zu derselben, während sie in Eiswasser verblieb, abgekühlte, stark verdünnte Salpetersäure in ganz kleinen Theilen und unter fortwährendem Umrühren hinzugesetzt. Jetzt endlich fiel der Niederschlag feinpulvrig aus, wurde aber beim Abfiltriren von der Mutterlauge auf dem Filter wiederum fest. Denselben löste und fällte ich abermals bei niedriger Temperatur und wusch ihn nun durch Decantiren aus, wobei er ebenfalls, wenn auch nur in ganz geringem Masse zusammenbackte. Als nach längerem Auswaschen Salpetersäure im Waschwasser nicht mehr nachzuweisen war, wurde der Niederschlag mit Alkohol und Aether behandelt, abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Erhalten wurden hierbei nur etwas über 12 Grm. der Silberverbindung, da in Folge des häufigen Umkrystallisirens sehr viel verloren gegangen war.

Dieselbe ist ein weisses undeutlich krystallinisches Pulver, das sich, ebenso wie das Silberacetylcyamid, nicht in Wasser löst, während es durch Ammoniak und Salpetersäure leicht gelöst wird.

Um mich zu überzeugen, ob die erhaltene Substanz

---

1) Dies. Journ. [2] **16**, 150.

Digitized by Google

auch wirklich das gesuchte Silberbutyrylcyamid sei, analysirte ich dieselbe, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

I. 1) 0,2328 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 30 Cc. N-Gas bei 751,6 Mm. Barometerstand und 13° = 0,0350585 Grm. N = 15,05 % N.

2) 0,5437 Grm. Substanz wurden in conc. Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure ausgefällt. Ich erhielt hierbei:

0,3519 Grm. AgCl = 0,264844 Grm. Ag = 48,71 % Ag.

II. 1) 0,1879 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 24,5 Cc. N-Gas bei 753 Mm. Barometerstand und 17,6° = 0,02808581 Grm. N = 14,95 % N.

2) 0,3288 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure wieder ausgefällt. Erhalten wurden:

0,2131 Grm. AgCl = 0,160387 Grm. Ag = 48,77 % Ag.

			I.		II.	
		Berechnet.	I.	II.	I.	II.
C_5	= 60	27,40	—	—	—	—
H_7	= 7	3,20	—	—	—	—
O	= 16	7,30	—	—	—	—
N_2	= 28	12,79	15,05	—	14,95	—
Ag	= 108	49,31	—	48,71	—	48,77
	219	100,00				

Da diese Zahlen annähernd mit der für das Silberbutyrylcyamid berechneten Formel übereinstimmen, so konnte für mich kein Zweifel mehr obwalten, dass dieser Körper das gesuchte, wenn auch nicht absolut reine Silbersalz sei. Die Verunreinigung musste ich, früher gemachten Erfahrungen nach, auf mechanisch im Niederschlage zurückgehaltenes salpetersaures Ammoniak zurückführen, wodurch ja auch der gefundene allzuhohe Stickstoffgehalt hinreichend erklärt wird. Um nun nicht wieder den klumpigen schwer auszuwaschenden Niederschlag zu erhalten, beschloss ich, anstatt weitere Reinigungsversuche mit dem Silbersalze anzustellen, die ganze mir zu Gebote stehende Menge in die Natriumverbindung überzuführen.

Natriumbutyrylcyamid.

Der Rest des Silberbutyrylcyamids aus ca. 11 Grm. bestehend, wurde in Wasser suspendirt, mit 29 Grm. in

Digitized by Google

Wasser gelöstem Chlornatrium versetzt und, wie schon beim Natriumacetylcyamid erwähnt, so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis Chlor in der Flüssigkeit nicht mehr nachzuweisen war. Als dies erreicht, wurde die wässrige Lösung vom Chlorsilber abfiltrirt, dasselbe ausgewaschen und das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Da die Reinigung der zurückgebliebenen weissen Salzmasse ebenso, wie beim Natriumacetylcyamid (s. S. 9), bewerstelligt wurde so übergehe ich die Einzelheiten und bemerke nur das eine dabei, dass, beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mittelst Aether, dieselbe erst in prachtvollen glänzenden Kryställchen, später, zumal beim Umschütteln, als ein feines weisses krystallinisches Pulver ausfiel, das ebenso, wie das Natriumacetylcyamid, sehr hygroskopischer Natur ist. Dasselbe wurde, abweichend von der bisher angewandten Methode, nicht im Vacuum über Schwefelsäure, sondern im Luftbade bei 70—80° getrocknet, bei welcher Temperatur es sich nicht zersetzt. An dieser Stelle will ich noch erwähnen, dass man alle Metallverbindungen der Säurecyamide, die ich erhalten habe, auf diese Weise, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, trocknen kann. Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Resultate:

1) 0,3198 Grm. Substanz wurden auf die beim Natriumacetylcyamid (s. S. 13) des längeren beschriebene Weise, mit Untersalpetersäuredampf zersetzt und das erhaltene schwefelsaure Natron bestimmt. Erhalten wurden:

0,1696 Grm. Na_2SO_4 = 0,05494 Grm. Na = 17,17 % Na.

2) 0,1877 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 34 Cc. N-Gas bei 741,2 Mm. Barometerstand und 11° = 0,039524 Grm. N = 21,05 % N.

	Berechnet.	I.	II.
C_5 = 60	44,78	—	—
H_7 = 7	5,22	—	—
O = 16	11,94	—	—
N_2 = 28	20,90	—	21,05
Na = 23	17,16	17,17	—
134	100,00		

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen gut mit der

für das Natriumbutyrylcyamid berechneten Formel überein und dienen daher mit zum Beweise für die Existenz der Silberverbindung.

Das Natriumbutyrylcyamid ist, wie die Acetylverbindung, ein rein weisser, schön krystallisirender Körper, der sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löst, während er in Aether unlöslich ist. Mit Silbernitrat behandelt, geht es in die Silberverbindung über. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es zu einer sich allmählich bräunenden Flüssigkeit zusammen, unter Abgabe eines gelblichen ölartigen brennbaren Körpers von aromatischem, dem Bittermandelöl ähnlichem Geruche, höchst wahrscheinlich aus Butyronitril bestehend. Das Natriumbutyrylcyamid scheint demnach beim Erhitzen ähnlich wie die Acetylverbindung in den ebenerwähnten Körper und cyansaures Natron zu zerfallen; eine Annahme, für die ich allerdings keine andern, als die beim Natriumacetylcyamid (s. S. 9) erwähnten Beweise beibringen kann.

Da man auf die oben beschriebene Weise das Natriumbutyrylcyamid sehr leicht rein erhält, so halte ich es für eine ganz gute Methode, um das Silbersalz schnell rein zu erhalten, die rohe Silberverbindung in das Natriumbutyrylcyamid überzuführen und dieses wieder rückwärts in das Silbersalz zu verwandeln. Dass die Verluste bei dieser Umwandlung nur gering sind, sieht man daraus, dass aus den 11 Grm. unreinen Silberbutyrylcyamids 6 Grm. der Natriumverbindung, also beinahe die berechnete Menge (6,7 Grm.) erhalten wurden. Ebenso sind die Verluste, bei der Umwandlung der Natrium- in die Silber-Verbindung, nur sehr gering.

Weitere Verbindungen des Butyrylcyamids darzustellen, war mir leider, wegen Mangel an Material nicht möglich, ich glaube aber, dass man sie leicht auf analoge Weise, wie die Acetylverbindungen, erhalten kann.

III. Darstellung von Valerylcyamid.

Da die bisher zur Darstellung der Säurecyamide, resp. ihrer Salze, angestellten Versuche im Ganzen und Grossen

günstige Resultate ergeben hatten, so glaubte ich auch, bei der Darstellung des Valerylcyamids und seiner Darivate, denselben Weg wie früher einschlagen zu müssen. Zu diesem Zweck liess ich 1 Mol. Valeriansäureanhydrid auf 2 Mol. Natriumcyamid einwirken, in der Erwartung, dass sich der Process nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}N$$

Valeriansäure-anhydrid.	2 Mol. Natriumcyamid	Natriumvalerylcyamid	Valeriansaur. Natron	Cyanamid

vollziehen würde.

Zu 35 Grm. unter Aether befindlichem Natriumcyamid wurden in der schon oft beschriebenen Weise 51 Grm. mit Aether verdünntes Valeriansäureanhydrid langsam und unter häufigem Umschwenken zugelassen und das Gemisch längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Auch hier erfolgte bei jedem Zusatz von Anhydrid eine lebhafte Reaction, weshalb dasselbe nur ganz allmählich eingetragen werden konnte. Nach einiger Zeit schied sich am Boden des Kolbens die ganze Masse trotz allen Umschüttelns klumpig aus und trennte sich bei weiterem Digeriren allmählich in drei Schichten. Unten am Boden des Kolbens befand sich ein intakt gebliebener Theil der ursprünglichen weissen Masse, über welche sich eine dickliche syrupöse Schichte ausgeschieden hatte, die ihrerseits wieder vom darüberstehenden Aether bedeckt wurde. Da der Geruch nach Valeriansäureanhydrid verschwunden war und in Folge dessen die Reaction als beendet angesehen werden konnte, so wurde die Digestion unterbrochen. Der cyanamidhaltige Aether wurde nun abgegossen, ebenso die syrupöse Schichte, die mit Wasser verdünnt und, zur Entfernung des darin noch enthaltenen Cyanamids, mit essigsaurem Kupfer und kohlensaurem Natron versetzt wurde. Der entstandene Kupfercyamidniederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen und das stark mit Wasser verdünnte Filtrat so lange mit Silbernitratlösung versetzt, als sich noch ein flockiger Niederschlag

Digitized by Google

abschied. Die so erhaltene weisse Verbindung wurde, um sie möglichst vom etwa beigemengten valeriansauren Silber zu trennen, in Ammoniak gelöst und hieraus mit stark verdünnter Salpetersäure wieder ausgefällt. Zu Anfang schied sich der Niederschlag in grossen Flocken ab, die sich jedoch, als die Flüssigkeit ziemlich neutral geworden, ähnlich wie das Silberbutyrylcyamid, trotz starken Umrührens zusammenballten und nach einiger Zeit fest wurden. Da eine gleiche Behandlung mit Ammoniak und Salpetersäure dieselben Resultate ergab, so wurde der fest gewordene Niederschlag fein zerrieben, das erhaltene Pulver in stark abgekühltem Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung mit verdünnter ebenfalls gut abgekühlter Salpetersäure allmählich und unter häufigem Umrühren zum Theil wieder ausgefällt. Der Niederschlag fiel zu Anfang flockig aus, verwandelte sich jedoch, während längern Stehens bei niederer Temperatur, in ein feines undeutlich krystallinisches Pulver. Als dies sich nicht weiter veränderte, wurde es abfiltrirt, mit Wasser, zuletzt mit Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 60—70^0 getrocknet. Das Filtrat wurde nun noch völlig mit Salpetersäure ausgefällt und der erhaltene Niederschlag auf gleiche Weise, wie eben erwähnt, behandelt.

Die Analyse dieser beiden Silberverbindungen ergab folgende Resultate:

I. 1) 0,1300 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,1471 Grm. CO_2 = 0,040113 Grm. C = 30,85 % C und
0,0472 Grm. H_2O = 0,005244 Grm. H = 4,03 % H.

2) 0,2883 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 28 Cc. N-Gas bei 759,6 Mm. Barometerstand und 8,4^0 = 0,03474192 Grm. N = 12,05 % N.

3) 0,1710 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure ausgefällt. Erhalten wurden:

0,1050 Grm. AgCl = 0,079024 Grm. Ag = 46,21 % Ag.

II. 1) 0,3080 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,3515 Grm. CO_2 = 0,095863 Grm. C = 31,12 % C und
0,1121 Grm. H_2O = 0,012454 Grm. H = 4,04 % H.

2) 0,216 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas

Digitized by Google

verbrannt: 23 Cc. N-Gas bei 751 Mm. Barometerstand und 16,6° = 0,0264183 Grm. N = 12,17 % N.

3) 0,1177 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure ausgefällt. Ich erhielt hierbei:

0,0723 Grm. AgCl = 0,054413 Grm. Ag = 46,23 % Ag.

			I.			II.		
		Berechnet.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
C_6	= 72	30,90	30,85	—	—	31,12	—	—
H_9	= 9	3,86	4,03	—	—	4,04	—	—
O	= 16	6,87	—	—	—	—	—	—
N_2	= 28	12,02	—	12,05	—	—	12,17	—
Ag	=108	46,35	—	—	46,21	—	—	46,23
	233	100,00						

Diese Zahlen stimmen, wie man sieht, sehr gut mit den für das Silbervalerylcyamid berechneten überein und beweisen zugleich die Reinheit der untersuchten Präparate.

Das Silbervalerylcyamid ist ein rein weisser undeutlich krystallinischer Körper, der sich ebenso, wie die früher beschriebenen Silberverbindungen der Säurecyamide, gegen Wasser, Ammoniak und Salpetersäure verhält. Beim vorsichtigen Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich unter Bildung von Valeronitril, das an seinem bittermandelölartigen Geruche erkannt wurde, während im Rückstand weisses Metall bleibt.

Erhalten wurden aus der öligen Schicht im Ganzen nur ca. 12 Grm. der Silberverbindung, da durch das öftere Umkrystallisiren viel verloren gegangen war.

Die im Kolben zurückgebliebene weisse Masse wurde nun ebenfalls mit Wasser behandelt, in dem es sich schwieriger als die früher erwähnten Natriumverbindungen löste, und, wie oben erwähnt, zur Trennung vom Cyanamid, mit essigsaurem Kupfer und kohlensaurem Natron versetzt. Nachdem sich das Kupfercyamid abgeschieden, wurde die wässrige Lösung abfiltrirt, ersteres ausgewaschen und zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat Silbernitratlösung allmählich und unter gutem Umrühren zugesetzt. Der sich hierbei abscheidende weisse Niederschlag wurde filtrirt, ausgewaschen, in Ammoniak gelöst und bei ge-

Digitized by Google

wöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure wieder ausgefällt. Hierbei schied sich der Niederschlag zuerst flockig ab, wurde jedoch, als hinreichend Salpetersäure hinzugesetzt worden, pulverig und fein krystallinisch, ohne auch in der Folge klumpig und fest zu werden. Dieselbe Procedur wurde noch einmal mit gleichem Erfolge wiederholt, der erhaltene Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 70° getrocknet.

Eine Analyse dieser Substanz ergab folgende Zahlen:

1) 0,5727 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 58 Cc. N-Gas bei 750 Mm. Barometerstand und 10,4° = 0,0684157 Grm. N = 11,95 % N.

2) 0,4299 Grm. Substanz wurden in conc. Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure wieder ausgefällt. Erhalten wurden:

0,2640 Grm. AgCl = 0,198689 Grm. Ag = 46,21 % Ag.

		Berechnet.	I.	II.
C_6	= 72	30,90	—	—
H_9	= 9	3,86	—	—
O	= 16	6,87	—	—
N_2	= 28	12,02	11,95	—
Ag	= 108	46,35	—	46,21
	233	100,00		

Die bei der Analyse dieser Silberverbindung erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den früher (S. 26) erhaltenen überein; in gleicher Weise zeigt auch die Substanz selbst in ihrem äusseren Verhalten die allergrösste Aehnlichkeit mit dem aus der öligen Schicht erhaltenen Silbervalerylcyamid, so dass ein Zweifel an der Identität beider Verbindungen nicht aufkommen kann.

Valerylcyamid.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wurden 9 Grm. Silbervalerylcyamid in absolutem Aether suspendirt und trocknes Schwefelwasserstoffgas längere Zeit unter häufigem Umschwenken eingeleitet. Hinsichtlich der weiteren Darstellung verweise ich auf das (S. 7) beim Acetylcyamid Gesagte, da ich hier dasselbe Verfahren wie bei jenem

Digitized by Google

beobachtet habe. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und zum Verdunsten über Schwefelsäure gestellt. Da jedoch hierdurch ebenso wenig wie durch Erniedrigung der Temperatur die Krystallisation zu erreichen war, so analysirte ich die Flüssigkeit, die der ganzen Darstellungsweise nach fast rein sein musste. Ich erhielt hierbei folgende Zahlen:

1) 0,4175 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,8599 Grm. CO_2 = 0,234518 Grm. C = 56,17 % C und
0,3009 Grm. H_2O = 0,033433 Grm. H = 8,00 % H.

2) 0,2623 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 51 Cc. N-Gas bei 748,5 Mm. Barometerstand und 10,4° = 0,0600356 Grm. N = 22,88 % N.

		Berechnet.	I.	II.
C_6	= 72	57,14	56,17	—
H_{10}	= 10	7,94	8,00	—
O	= 16	12,70	—	—
N_2	= 28	22,22	—	22,88
	126	100,00		

Wenn nun auch die erhaltenen Zahlen nicht vollständig mit den berechneten Werthen übereinstimmen, so thun sie doch deutlich dar, dass die analysirte Flüssigkeit das gesuchte, wenn auch noch etwas verunreinigte Valerylcyamid gewesen sei.

In seinen Eigenschaften gleicht dasselbe fast vollständig dem Acetylcyamid; es löst sich ebenfalls in Wasser, Aether und Alkohol, ist ebenso wie dieses eine gelblich gefärbte syrupöse Flüssigkeit von stark saurer Reaction, die, auf die Haut gebracht, ätzend wirkt und auf Wasserzusatz weisse Flocken abscheidet. Mit Ammoniak versetzt, krystallisirt beim Stehen an der Luft der Rückstand sehr schön; vielleicht ein Ammoniumvalerylcyamid oder ein dem Dicyandiamid entsprechendes Isomeres vom Valerylcyamid. Beim Erhitzen wird es unter explosionsartigem Geräusche fest, allerdings nicht so schnell wie das Acetylcyamid, mit dem es auch nicht die gleichen Löslichkeitsverhältnisse in Wasser gemeinsam hat, sondern hierzu grösserer Massen bedarf.

Digitized by Google

Um jedoch an der Existenz des Valerylcyamids keinen Zweifel übrig zu lassen, wurde dasselbe, wie dies schon beim Acetylcyamid geschehen, wieder in die Silberverbindung übergeführt. Das Verfahren war dasselbe, wie das früher beim Acetylcyamid (s. S. 8) erwähnte, weshalb ich unter Hinweisung auf dasselbe das Weitere übergehen kann.

Eine Analyse der erhaltenen Silberverbindung ergab folgende Zahlen:

1) 0,5112 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 54 Cc. N-Gas bei 744 Mm. Barometerstand und 12,4° = 0,0627121 Grm. N = 12,26 % N.

2) 0,4374 Grm. Substanz wurden in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure wieder ausgefällt. Erhalten wurden:

0,2685 Grm. AgCl = 0,202076 Grm. Ag = 46,19 % Ag.

			Berechnet.	I.	II.
C_6	=	72	30,90	—	—
H_9	=	9	3,86	—	—
O	=	16	6,87	—	—
N_2	=	28	12,02	12,26	—
Ag	=	108	46,35	—	46,19
		233	100,00		

Wenn schon die Analyse der Flüssigkeit kaum einen Zweifel an der Existenz des Valerylcyamids übrig lassen konnte, so bestätigt die Entstehung des Silbervalerylcyamids aus demselben doch vollkommen das Vorhandensein des freien Cyamids. Versuche zur Reinigung desselben anzustellen war mir unmöglich, da die vorhandene Menge im Ganzen nur ca. 3 Grm. betragen hatte, wovon noch zu den Analysen und einigen anderen Versuchen ungefähr die Hälfte verbraucht worden war. Ebenso wenig konnte ich die Silberverbindung, sowohl wegen der schwierigen Beschaffbarkeit des Materials, als auch wegen Mangel an Zeit, von Neuem darstellen und muss mich daher mit den beigebrachten Beweisen für die Existenz des Valerylcyamids begnügen.

Weitere, den Derivaten der früher erwähnten Säurecyamide analoge Verbindungen darzustellen, habe ich, da

Digitized by Google

dieselben nicht viel Neues zu bringen versprachen, unterlassen. Aus demselben Grunde sind auch weitere Versuche mit den Anhydriden der höheren Glieder der fetten Säuren unterblieben.

IV. Einwirkung von Lactid auf Natrium- und Kaliumcyamid.

Bevor ich zur Darstellung der Säurecyamide und deren Derivate geschritten, war ich mit einer Arbeit beschäftigt, die, wenn auch nicht die erwarteten Resultate, doch immerhin eine ganz interessante Verbindung ergeben hat, die es wohl verdient, erwähnt zu werden.

Da, wie Drechsel[1]) gezeigt, durch Einwirkung von Monochloressigäther auf Natriumcyamid Melidoessigsäure entsteht, so versuchte ich, unter sonst ganz gleichen Bedingungen, Melidopropionsäure durch Zusammenbringen von α-Chlorpropionsäureäther mit Natriumcyamid zu erhalten und hoffte, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$2\left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix}\right\}N + C_2H_5ONa + C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}COOC_2H_5 =$$

2 Mol. Cyanamid — Natriumcyamid — Natriumäthylat — α-Chlorpropionsäureäther

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + NaCl + C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\ \left\{\begin{matrix}CN\,NH_2\\CN\,NH\\CN\,NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}COONa.$$

Aether — Melidopropionsaures Natron

Meine Erwartungen gingen jedoch nicht in Erfüllung, weshalb ich, in der Hoffnung, bessere Resultate zu erzielen, β-Chlorpropionsäureäther anzuwenden beschloss. Da ich jedoch, trotz genauer Befolgung der Vorschriften von Wichelhaus[2]), kein reines Produkt erhalten konnte, so musste nothgedrungen dieser Weg verlassen werden. In

---

1) Dies. Journ. [2] **11,** 335.
2) Ann. Chem. Pharm. **143,** 3.

Folge dessen stellte ich Versuche mit Lactid und Cyanamid an, in der Voraussetzung, dass sich beide nach der folgenden Gleichung:

$$C_3H_4O_2 + 3 \left.\begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\right\} N = C_2 \left\{\begin{matrix}H_4\\ \left\{\begin{matrix}CN\,NH_2\\CN\,NH\\CN\,NH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\} COOH$$

Lactid 3 Mol. Cyanamid Melidopropionsäure

vereinigen würden.

Bringt man geschmolzenes Cyanamid mit Lactid in einem Röhrchen zusammen und erhitzt dasselbe einige Zeit auf dem Wasserbade, so vereinigen sich beide Körper zu einer klaren Flüssigkeit, die bei längerem Digeriren allmählich in eine gelblichbraune syrupartige Masse übergeht. Erhitzt man dagegen einen Theil der klaren Lösung über freiem Feuer, so wird die Masse unter sehr heftiger Reaction plötzlich fest und es hinterbleibt ein schwarzer schmieriger Rückstand. Ebenso findet eine sehr heftige Reaction und Verkohlung statt, wenn man Natriumcyamid in geschmolzenes Lactid einträgt; bessere Resultate wurden aber erzielt, als das Natriumcyamid allmählich in eine siedende alkoholische Lactidlösung eingetragen und das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbade digerirt wurde. Als eine Probe hiervon weder eine Cyanamid- noch Dicyandiamidreaction gab, wurde die syrupartige Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure, die einen schaumigen Niederschlag hervorrief, versetzt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde zum Verdunsten über Schwefelsäure gestellt, wobei sich ein weisser krystallinischer Körper ausschied. Weil indessen die Ausbeute nur ganz gering und die Darstellungsweise ziemlich umständich war, so wurde dieselbe dahin abgeändert, dass Kaliumcyamid an Stelle des Natriumcyamids trat, von dem ich mir günstigere Resultate versprach, da es in Alkohol leicht löslich ist.

Bei der Darstellung desselben verfuhr ich auf folgende Weise:

Digitized by Google

6,5 Grm. von den Rinden befreites Kalium wurden in 60 Cc. absolutem Alkohol aufgelöst und hierzu, während das Kaliumalkoholat noch eine Temperatur von ca. 40° besass, 7 Grm. in Alkohol gelöstes Cyanamid hinzugesetzt. Auf diese Weise bereitet, bleibt das Kaliumcyamid stets in Lösung; setzte ich jedoch die Cyanamidlösung hinzu, wenn sich das Kaliumäthylat schon vollständig abgekühlt hatte, oder nahm ich zu wenig Alkohol, so schied es sich stets krystallinisch ab. In diese Kaliumcyamidlösung wurden nun 24 Grm. Lactid allmählich eingetragen, wobei es sich schnell und unter ziemlicher Wärmeentwicklung auflöste. Beim Verdunsten der Lösung, in der sich weder Cyanamid noch Dicyandiamid nachweisen liess, auf dem Wasserbade schieden sich weisse tafelförmige Krystalle ab, die behufs ihrer Reinigung zweimal aus Wasser umkrystallisirt wurden. In der Erwartung, dass dieselben aus dem Kalisalze der Melidopropionsäure bestehen würden, wurde ein Theil davon auf Kali untersucht, dasselbe jedoch nicht darin gefunden: ein Beweis, dass die Reaction anders, als erwartet, verlaufen war. Die weissen Krystalle wurden nun verbrannt und folgende Resultate dabei erhalten:

1) 0,2644 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:
0,4104 Grm. CO_2 = 0,111927 Grm. C = 42,33 % C und
0,1370 Grm. H_2O = 0,015222 Grm. H = 5,75 % H.

2) 0,1636 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas verbrannt: 36,2 Cc. N-Gas bei 759 Mm. Barometerstand und 21° = 0,041156 Grm. N = 25,15 % N.

3) 0,3431 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Varrentrapp-Will verbrannt und als Platinsalmiak bestimmt:
1,3787 Grm. $(NH_4)_2PtCl_6$ = 0,086384 Grm. N = 25,17 % N.

Diese Zahlen führen annähernd zu der empirischen Formel: $C_4H_6O_2N_2$.

		Berechnet.	I.	II.	III,
C_4	= 48	42,11	42,33	—	—
H_6	= 6	5,26	5,75	—	—
O_2	= 32	28,07	—	—	—
N_2	= 28	24,56	—	25,15	25,17
	114	100,00			

Digitized by Google

Da diese Formel auf eine einfache Vereinigung des Lactids mit dem Cyanamid hindeutet, so hat sich die Reaction vielleicht in Folge der Anwesenheit des Alkohols auf folgende Weise vollzogen.

$$\begin{array}{c} C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\O\end{matrix}\right\}CO \\ CO\left\{\begin{matrix}O\\H_4\end{matrix}\right\}C_2 \end{array} + \left.\begin{matrix}K\\H\\CN\end{matrix}\right\}N + C_2H_5OH = C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\OH\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}CO\\H\\CN\end{matrix}\right\}N +$$

Lactid — Kalium-cyamid — Alkohol — Neue Verbindung

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_4\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}COOK.$$

Aethylmilchsaures Kali

Ich stellte mir nun eine etwas grössere Quantität von diesem Körper dar, wobei ich auf folgende Weise verfuhr:

Zu einer frisch bereiteten concentrirten alkoholischen Lösung von 16 Grm. Kaliumcyamid wurden 29 Grm. Lactid zugesetzt, das sich schnell und unter ziemlicher Wärmeentwicklung in ersterem auflöste. Diese Lösung wurde nun bis zum Verschwinden der Cyanamidreaction auf dem Wasserbade digerirt, worauf, um etwaiges überschüssiges Kali zu entfernen, einige Zeit trockne Kohlensäure eingeleitet wurde. Von dem aus kohlensaurem Kali bestehenden Niederschlage wurde nun abfiltrirt, das Filtrat mehrmals mit Wasser geschüttelt und hierauf auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Die erhaltenen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier abgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Da die Ausbeute an reiner Substanz nicht allzugross war, so stellte ich mir dieselbe noch zweimal dar und benutzte das von den drei Darstellungen herrührende Material zu den nachstehend angeführten Analysen.

I. 1) 0,3252 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,5050 Grm. CO_2 = 0,137727 Grm. C = 42,35 % C und
0,1622 Grm. H_2O = 0,018022 Grm. H = 5,54 % H.

2) 0,0755 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas

verbrannt: 16,5 Cc. N-Gas bei 745 Mm. Barometerstand und 20^0 = 0,0184956 Grm. N = 24,49 % N.

II. 1) 0,1285 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt:
0,1979 Grm. CO_2 = 0,053972 Grm. C = 42,00 % C und
0,0631 Grm. H_2O = 0,007011 Grm. H = 5,45 % H.

2) 0,4215 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 90 Cc. N-Gas bei 739,5 Mm. Barometerstand und $11,6^0$ = 0,10410513 Grm. N = 24,69 % N.

III. 1) 0,5220 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt:
0,8037 Grm. CO_2 = 0,219191 Grm. C = 41,97 % C und
0,2575 Grm. H_2O = 0,028611 Grm. H = 5,48 % H.

2) 0,2502 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 53 Cc. N-Gas bei 752 Mm. Barometerstand und 15^0 = 0,0614153 Grm. N = 24,54 % N.

			I.		II.		III.	
		Berechnet.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C_4	= 48	42,11	42,35	—	42,00	—	41,97	—
H_6	= 6	5,26	5,54	—	5,45	—	5,48	—
O_2	= 32	28,07	—	—	—	—	—	—
N_2	= 28	24,56	—	24,49	—	24,69	—	24,54
	114	100,00						

Nach dieser Formel $C_4 H_6 N_2 O_2$ lässt sich die Verbindung als ein Cyanamid betrachten, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical der Milchsäure ersetzt ist:

$$\left.\begin{array}{r} C_2\left\{\begin{array}{c} H_4 \\ OH \end{array}\right\} CO \\ H \\ CN \end{array}\right\} N$$

und ich schlage deshalb für dieselbe den Namen Lactocyamid, analog den früher gebrauchten Acetylcyamid, etc. vor.

Das so erhaltene Lactocyamid ist ein weisser in schönen Tafeln krystallisirender Körper, der sich nur schwer in kaltem, leicht dagegen in heissem Wasser und Alkohol löst, während er in Aether so gut wie unlöslich ist. Dasselbe schmilzt nach einer Bestimmung, die Herr stud. Möller für mich auszuführen die Güte hatte, bei 212^0. Vorsichtig im Röhrchen erhitzt, schmilzt es zu einer wasserklaren Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln auskrystallisirt. Beim stärkern Erhitzen bräunt es sich unter Ausgabe eines Geruches nach verbrannten Federn, und schliesslich bleibt Kohle im

Digitized by Google

Rückstand. Das Lactocyamid zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den früher erwähnten Säurecyamiden, da es, ebenso wie diese, nur mit Silbernitratlösung, und zwar erst auf Zusatz von etwas Ammoniak, einen Niederschlag gibt, der sich jedoch im Ueberschuss nicht wieder löst, während er von Salpetersäure leicht aufgenommen wird.

Um nun genau festzustellen, ob dem Lactocyamid wirklich die oben angegebene Formel zukomme, oder ob es, ähnlich wie das Dicyandiamid, ein Polymerisationsprodukt sei, wurde die Silberverbindung auf folgende Weise dargestellt:

2,5 Grm. Lactocyamid wurden in heissem Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und hierauf verdünnte Silbernitratlösung so lange, als noch ein Niederschlag entstand, unter Umrühren eingetragen. Der sich schnell abscheidende weisse käsige, dem Chlorsilber ähnliche Niederschlag wurde von der Mutterlauge abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether augewaschen und bei 70° getrocknet.

Die Analyse dieser, sowie einer später auf gleiche Weise dargestellten Silberverbindung ergab folgende Resultate:

I. 1) 0,1410 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer, zuletzt im Sauerstoffstrome verbrannt:

0,1115 Grm. CO_2 = 0,030409 Grm. C = 21,56 % C und
0,0298 Grm. H_2O = 0,003311 Grm. H = 2,34 % H.

2) 0,2465 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 26,7 Cc. N-Gas bei 753,3 Mm. Barometerstand und 12,4° = 0,03135669 Grm. N = 12,72 % N.

3) 0,5141 Grm. Substanz wurden in conc. Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung das Silber mit Salzsäure wieder ausgefällt. Erhalten wurden:

0,3330 Grm. AgCl = 0,250617 Grm. Ag = 48,74 % Ag.

II. 1) 0,2545 Grm. Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,2040 Grm. CO_2 = 0,055636 Grm. C = 21,86 % C und
0,0562 Grm. H_2O = 0,006244 Grm. H = 2,45 % H.

2) 0,4976 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Dumas verbrannt: 55,5 Cc. N-Gas bei 759,5 Mm. Barometerstand und 19,8° = 0,06351509 Grm. N = 12,76 % N.

3) 0,6894 Grm. Substanz wurden in conc. Salpetersäure gelöst und das Silber mit Salzsäure wieder ausgefällt. Ich erhielt hierbei:

0,4462 Grm. AgCl = 0,335816 Grm. Ag = 48,71 % Ag.

		I.			II.		
	Berechnet.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
C_4 = 48	21,72	21,56	—	—	21,86	—	—
H_5 = 5	2,26	2,34	—	—	2,45	—	—
O_2 = 32	14,48	—	—	—	—	—	—
N_2 = 28	12,67	—	12,72	—	—	12,76	—
Ag = 108	48,87	—	—	48,74	—	—	48,71
221	100,00						

Nachdem durch diese Analysen die Richtigkeit des einen Theils der oben aufgestellten Gleichung nachgewiesen worden war, versuchte ich auch den Nachweis für den andern zu führen, für die Bildung des äthylmilchsauren Kali. Leider ist mir dies in Folge mehrfacher Unglücksfälle nicht gelungen, weshalb ich mich mit dem indirecten Beweise, den die Bildung des Lactocyamids liefert, begnügen muss. Spätern Versuchen bleibt daher der Nachweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Gleichung vorbehalten.

Endlich will ich noch erwähnen, dass ich aus dem Silberlactocyamid, auf ähnliche Weise wie aus den Silbersalzen der Säurecyamide, durch Einwirkung von Chlornatrium und Chlorkalium, die Alkaliverbindungen des Lactocyamids darzustellen versuchte, wobei auch weisse krystallinische Körper erhalten wurden, die ich jedoch, ihrer geringen Quantität halber, nicht weiter untersuchen konnte.

Die Resultate der angeführten Versuche sind kurz zusammengefasst folgende:

1) Natriumcyamid und Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Aether, geben Natriumacetylcyamid, essigsaures Natron und Cyanamid.

2) Natriumacetylcyamid und salpetersaures Silber geben Silberacetylcyamid und salpetersaures Natron.

3) Silberacetylcyamid mit Schwefelwasserstoff, bei

Digitized by Google

Gegenwart von Aether zerlegt, gibt Acetylcyamid und Schwefelsilber.

4) Silberacetylcyamid und Chlornatrium geben Natriumacetylcyamid und Chlorsilber.

5) Silberacetylcyamid und Chloracetyl, bei Gegenwart von Aether, geben Diacetylcyamid und Chlorsilber.

6) Kupfercyamid und Chloracetyl, bei Gegenwart von Aether, geben Acetylharnstoff und Kupferchlorid.

7) Buttersäureanhydrid und Natriumcyamid, bei Gegenwart von Aether, geben Natriumbutyrylcyamid, buttersaures Natron und Cyanamid.

8) Natriumbutyrylcyamid und salpetersaures Silber geben Silberbutyrylcyamid und salpetersaures Natron, während umgekehrt Silberbutyrylcyamid und Chlornatrium Natriumbutyrylcyamid und Chlorsilber geben.

9) Valeriansäureanhydrid und Natriumcyamid, bei Gegenwart von Aether, geben Natriumvalerylcyamid, valeriansaures Natron und Cyanamid.

10) Natriumvalerylcyamid und salpetersaures Silber geben Silbervalerylcyamid und salpetersaures Natron.

11) Silbervalerylcyamid mit Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Aether, zerlegt, gibt Valerylcyamid und Schwefelsilber.

12) Lactid und Kaliumcyamid, bei Gegenwart von Alkohol, geben Lactocyamid und äthylmilchsaures Kali (?).

13) Lactocyamid und salpetersaures Silber geben bei Gegenwart von Ammoniak Silberlactocyamid und salpetersaures Ammon.

14) Sämmtliche untersuchte Säurecyamide sind mit Ausnahme des Lactocyamids, das sich mehr dem Dicyandiamid nähert, stark saurer Natur, gerade wie Baessler's Cyamidokohlensäureäther[1]).

Im Allgemeinen zeigen die untersuchten Säurecyamide und ihre Derivate grosse Aehnlichkeit mit dem Cyanamid

1) Dies. Journ. [2] **16**, 155.

und dessen Verbindungen, so dass jetzt der Rückschluss nicht ganz ungerechtfertigt erscheint, dass nämlich solche Körper, welche nicht ein analoges Verhalten zeigen, auch nicht als Derivate des Cyanamids angesehen werden dürfen.

Kleinere chemisch-technische Mittheilungen;

von

Ernst, Freiherrn **von Bibra,** Dr. phil. u. med.

Wiederherstellung alter, unleserlich gewordener Schrift.

Kaum braucht darauf hingedeutet zu werden, von welcher Wichtigkeit es in einer nicht geringen Anzahl von Fällen ist, alte, fast oder wohl auch gänzlich unleserlich gewordene Schriften wieder leserlich zu machen, und es mag das nicht allein für wissenschaftliche Zwecke gelten, sondern wohl auch für Vorkommnisse des bürgerlichen Lebens, in mancherlei Form und Gestalt hin.

Irre ich nicht, so war es zu Anfang der sechsziger Jahre, als mich mein verstorbener Freund Hans von Aufsess, nicht lange vor Niederlegung seiner Stelle als Director des germanischen Museums, darum anging, ihm ein Mittel an die Hand zu geben, derlei alte Urkunden wieder leserlich zu machen, und nach einigen in dieser Richtung hin angestellten Versuchen schlug ich Schwefelwasserstoff-Ammonium vor, welches in der That auch ganz gute Dienste leistet.

Man bestreicht, um seinen Zweck zu erreichen, mit einem Pinsel von entsprechender Grösse die schadhaften Stellen mit womöglich frisch bereitetem Schwefelwasserstoff-Ammonium; bereits nach einigen Secunden beginnt die Schrift scharf und deutlich hervorzutreten, und das geschieht sowohl bei Papier, als auch bei auf Pergament

Digitized by Google

aufgetragener Schrift. Das überschüssige Schwefelwasserstoff-Ammonium wird hierauf vermittelst einer Spritzflasche entfernt, und das feuchte Papier oder Pergament entweder bei gelinder Wärme oder zwischen öfter erneutem Filtrirpapier getrocknet, wobei zu bemerken, dass für Pergament das letztere Verfahren vorzuziehen ist.

Diese Methode ist gut und genügt, auch bei gänzlich unleserlich gewordener Schrift vollkommen, um dieselbe wieder deutlich hervortreten zu lassen. Indessen beobachtete ich, dass bei vielen in dieser Art behandelten Proben die Intensität der Schwärze nach einigen Wochen nachlässt, und kann gleichwohl bald nach der Behandlung eine Copie des Schriftstückes genommen werden, so wäre dennoch eine länger andauernde Retouche nicht ganz unwünschenswerth.

Noch ein anderer Missstand aber tritt bei diesem Verfahren, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammonium, auf, und dies ist der nicht eben besonders reizende Geruch, welcher sich unvermeidbar zeigt, der Leute, welche nicht eben an die Atmosphäre des Laboratoriums gewöhnt sind, höchst unangenehm berührt, und hier und da zu bitteren Klagen Anlass giebt.

Diese beiden Missstände einerseits bewogen mich, nach einem anderen Mittel zum Zwecke zu suchen, andererseits aber bewegt mich noch ein anderer Grund zur Veröffentlichung des Gegenwärtigen.

Ich hörte neulich, dass diese Methode zur Hervorrufung unleserlich gewordener Schrift, vermittelst Schwefelwasserstoff-Ammonium, in vielen Archiven eines grossen deutschen Staates bereits seit Jahren eingeführt sei, und wünschte zu wissen, ob die Anleitung hierzu, vielleicht gleichzeitig, von einem anderen Chemiker ausgegangen, oder ob meine Angaben Anlass hierzu gegeben, und vielleicht giebt die gegenwärtige Notiz Anlass, mir hierüber Belehrung zu verschaffen.

Was die Versuche, ein anderes Mittel zu dem gewünschten Zwecke zu finden, anbelangt, so glaube ich, dass dieselben genügend ausgefallen sind.

Digitized by Google

Dieses Mittel ist Tannin, in einer mässig concentrirten wässrigen Lösung.

Die Methode zur Hervorrufung der Schrift ist ganz dieselbe, als jene mit Schwefelwasserstoff-Ammonium, Bestreichen mit der Tanninlösung, Abspülen mittelst einer Spritzflasche und Trocknen des Schriftstückes. Machen es Nebenumstände nicht unräthlich, so ist hier, bei Anwendung von Tannin, das Trocknen bei etwa 50—60° R. zu empfehlen; also behandelte Schrift steht scharf und tief schwarz, wenigstens einige Monate lang, also jedenfalls länger, als bei Anwendung von Schwefelwasserstoff-Ammonium, für längere Zeit bin ich indessen nicht in der Lage, Angaben machen zu können, da ich erst vor etwa acht bis neun Wochen die Versuche anstellte.

Auch für Manuscripte auf Pergament leistet die Tanninlösung gute Dienste, in Bezug auf das Trocknen derselben mag das oben bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammonium Gesagte gelten, und eben so versteht sich für alle mit diesen beiden Reagentien behandelten Schriften, dass dieselben mit Gallustinte geschrieben sein müssen. Ich hatte indessen stets nur solche unter der Hand, und glaube, dass Kohlen- oder Tuschtinten nur sehr selten, oder vielleicht nur in den ältesten Zeiten benutzt wurden, dagegen findet ein Abbleichen oder Erlöschen derselben auch wohl kaum statt, und auf frisch bereiteter Tuschtinte reagiren weder Schwefelwasserstoff-Ammonium, noch Tannin.

Das Weingrün machen neuer Fässer.

Der Ausdruck „Weingrün“ ist in Ländern, in welchen Weinbau betrieben wird, wohl bekannt, und bedeutet, dass ein Fass sich in dem Zustande befindet, Wein, ohne Schaden für denselben, aufnehmen zu können. Wird Wein in ein neu gefertigtes Fass gelegt, so fällt er ab, wird schlechter, oder, unter Umständen, wohl auch gänzlich verdorben. Man füllte, um das Fass für die Aufnahme guten Weines tauglich zu machen, dasselbe mit einer ge-

Digitized by Google

ringen, wenig werthvollen Sorte Weins, und nachdem derselbe eine gewisse Zeit in demselben gelegen, entfernte man denselben, „liess ihn laufen", das heisst man goss ihn hinweg, und nun war das Fass tüchtig anderen Wein, ohne Schaden für denselben, aufzunehmen, das heisst, es war „weingrün" geworden.

Ich weiss nicht, ob in unseren Tagen, in welchen die Wissenschaft, wenigstens in Bezug auf Verbesserung von Speisen und Getränken, so enorme Fortschritte macht, solcher verdorbener Wein nicht ebenfalls wieder hergestellt oder veredelt wird; vollkommen unzweckmässig ist es indessen doch nicht, ein Verfahren zu haben, welches diese nachträgliche Veredlung unnöthig macht, und speciell von einem alten Bekannten, einem rheinischen Weinhändler, aufgefordert, begann ich Versuche anzustellen, welche mich ziemlich rasch zum Ziele führten, indem ich von der Idee ausging, dass das Verderben von in derlei neue Fässer gebrachten Flüssigkeiten einzig durch die sogenannten Extraktivstoffe des Holzes herbeigeführt wird.

Ich sage von „Flüssigkeiten", denn kurz vorher von einer Reise nach Südamerika, Brasilien, Chile und Peru zurückgekehrt, war mir der reizende Geruch und Geschmack des Wassers nur zu gut noch erinnerlich, welchen Wasser, in solchen Fässern aufbewahrt, besitzt.

Das Mittel, die extraktiven Stoffe aus dem Holze zu entfernen, aber ist einfach kohlensaures Natron, krystallisirte Soda, welch letztere ich vorzugsweise deshalb verwendete, um sicher zu sein, stets die gleiche und möglichst reine Menge von Natron zu haben.

Nach alter Weise berechnet, genügt ein Pfund Soda für einen Eimer Wasser, das heisst für ein Fass, welches einen Eimer Flüssigkeit fasst, und die Behandlung ist eine höchst einfache.

Man füllt das Fass etwa zu zwei Dritttheilen mit Brunnen- oder Flusswasser, löst die Soda in der genügenden Menge Wasser, und giesst die Lösung zu dem bereits im Fasse befindlichen Wasser, indem man durch Hin- und Herbewegen des Fasses die beiden Flüssigkeiten vereint.

Digitized by Google

Hierauf füllt man das Fass mit Wasser spundvoll, und lässt dasselbe zehn bis zwölf Tage liegen.

Es genügt, hierauf das Fass auslaufen zu lassen, und einige Male mit einer geringen Menge Wasser auszuspülen; alsdann ist dasselbe zur Aufnahme von Flüssigkeiten jeder Art vorbereitet.

Versuche mit Abschnitten von Eichenholz zeigen, dass kaum 0,5 Centimeter tief die Oberfläche des Holzes von den extraktiven Stoffen durch diese Behandlung mit krystallisirter Soda befreit wird; es genügt dies aber vollständig, um die Oberfläche des Holzes in den gewünschten Zustand zu versetzen, und Versuche zeigten mir, dass sowohl Wein und Bier, als auch Wasser sich vollkommen ungeschädigt in also behandelten Fässern hält, und ein Weinhändler, dem ich das Verfahren mittheilte, sagte mir: „Der Wein liegt in solchen Fässern wie in Glas.“

Ob diese Methode irgendwo in grösserem Maassstabe Anwendung fand, weiss ich nicht, aber ich bezweifle es beinahe, indem ich es, ohne Etwas dafür zu verlangen, mehreren Persönlichkeiten mittheilte, durchschnittlich aber wenig Werth auf Dinge gelegt wird, welche man umsonst erhält.

Kaum braucht aber hinzugefügt zu werden, dass das Verfahren nur höchst geringe Kosten in Anspruch nimmt, indem das Material, die Soda, für ein Eimerfass etwa auf zwanzig Pfennige zu stehen kommt, der Arbeitslohn ein höchst geringer, und Nichts weiter erforderlich ist, als die Nähe eines Brunnens oder eines Flusses.

Reinigung alter Oelgemälde.

In unserer gegenwärtigen Zeit, wo, namentlich in grösseren Städten, die Luft dergestalt mit Kohlenstaub und feinen Russtheilchen geschwängert ist, dass auch in wohl verschlossenen Räumen aufbewahrte Gegenstände mit einer solchen Russ- und Kohlenstaubschicht dicht überzogen sind, ist es selbstverständlich, dass frei hängende

Digitized by Google

Gemälde auch mehr oder weniger unter diesem Missstande zu leiden haben und häufig vollständig unkenntlich werden.

Dieser Fall fand bei mehreren in meinem Besitze befindlichen Oelbildern statt, welche fast gänzlich verschwunden waren, und kaum mehr als eine grauschwarze Oberfläche zeigten.

Die gewöhnlichen, meist unter dem Namen „Putzwasser“ bekannten, käuflichen Flüssigkeiten erfüllten ihren Zweck nicht selten höchst unvollständig, und hierzu kommt noch, dass bei nicht sehr sorgfältiger Behandlung die leichten Farbentöne bisweilen angegriffen und auf diese Weise das Bild nicht unbedeutend geschädigt wird, so dass Nachhülfe mit dem Pinsel fast unvermeidlich ist.

Ich fand ein Mittel, bei dessen Anwendung diese Missstände hinwegfallen, und welches rasch und sicher zum Ziele führt.

Dieses Mittel ist Nitrobenzin, und das Verfahren, welches ich bei Reinigung solcher vollständig unkenntlich gewordener Bilder einschlug, das folgende.

Das aus dem Rahmen genommene Bild wird mittelst einer Federfahne oder eines grossen Pinsels zuerst vom Staub befreit und hierauf mit Brunnenwasser gewaschen, was am besten mit einem Schwamme geschieht.

Man belegt dann das Bild mit einer dichten Schicht von Seife, — ich fand als die beste hierzu die Rasirseife von C. Zimmer, Hoflieferant in Berlin, da dieselbe längere Zeit, ohne einzutrocknen, feucht steht —; nachdem man die Seife acht bis zehn Minuten auf dem Gemälde hat stehen lassen, wäscht man dasselbe mit einem starken Pinsel, und, wenn nöthig, mit einem Zusatze von einer geringen Menge Wasser vollständig ab und lässt hierauf, nach hinreichendem Abspülen der Seife mit Brunnenwasser, das Gemälde vollständig trocknen.

Alle diese Manipulationen nehmen kaum eine Stunde in Anspruch, und man schreitet hierauf zur Behandlung mit Nitrobenzin, indem man ein reines Leinwandläppchen vollständig mit dieser Flüssigkeit tränkt, und mit dem-

Digitized by Google

selben das Bild übergeht, welches hierdurch rasch von aller Unreinigkeit befreit wird. Man wechselt die mit Nitrobenzin befeuchteten Leiwandläppchen öfters, und wenn dieselben rein bleiben, ist das Verfahren beendet. Bisweilen geben die schwarzen Farben Spuren an das Läppchen ab, aber fast alle anderen Reinigungsmittel thun dasselbe, und es ist dies ohne allen bemerkbaren Schaden für das Bild.

Ist dieses nun vollständig trocken, und die Farben zeigen einen matten Ton, sie sind, wie der technische Ausdrurk lautet: „eingeschlafen", so giebt man eine äusserst dünne Schicht des feinsten Olivenöls auf das Bild, und firnisst dasselbe nach einiger Zeit mit einem guten und leicht trocknenden Firniss.

Ich wendete dieses Verfahren bei Gemälden aus sehr verschiedenen Perioden an, so bei solchen, welche in ältester Zeit, so viel zu erkennen, ohne allen Grund, einfach auf Holz gemalt waren, dann bei Bildern mit Eiweiss-Grund, welche beide Verfahren noch vor Wohlgemuth's Zeit (geboren 1434, gestorben 1519) gebräuchlich waren; dann bei Bildern auf Grund von Kreide und Leim, welcher zu Wohlgemuth's Zeit und später angewendet wurde; dann bei solchen mit Bolusgrund, gebräuchlich etwa zu Anfang des 18. Jahrhunderts; endlich aber auch bei solchen, welche vor vielleicht zehn Jahren die Staffelei verliessen, und erhielt bei allen die günstigsten Resultate.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse von Silbersalzen;

von

Josef Maria Eder.

Mit Untersuchungen über die Reaction von Silbernitrat auf die alkoholische Lösung anderer Körper be-

Digitized by Google

schäftigt, schien mir die Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse des Silbernitrats in Alkohol wünschenswerth. So genau dieselben für Wasser von verschiedener Temperatur durch Kremers[1]) bestimmt wurden, so fehlen doch specielle Angaben für Weingeist. Bresler[2]) gab wohl an, dass 100 Cubikcentimeter eines mit Silbernitrat gesättigten Alkohols von 95 Vol. Proc. bei einer Temperatur von 15,5° 3,67 Grm. Silbernitrat und 100 Cubikcent. einer gesättigten Lösung von 88 Vol. Proc. Alkohol 7,94 Grm. Silbernitrat gelöst enthalten. Ueber die Temperatureinflüsse fand ich aber nur die vage Angabe[3]), 1 Thl. Silbernitrat löst sich in 4 Thln. kochenden Weingeistes.

Ich stellte eine Reihe von Löslichkeitsversuchen des Silbernitrats in Alkohol von verschiedener Dichte und Temperatur an und gebe die Resultate in folgenden Tabellen.

Bei 15° lösen 100 Gewichtstheile Weingeist

von d. Dichte,	0,815	0,863	0,889	0,912	0,933	0,951	0,964	0,975	0,986	
was einem Gehalt an Vol. Proc. Alkohol entspricht:	95	80	70	60	50	40	30	20	10	
an Silbernitrat	3,8	10,3	22,1	30,5	35,8	56,4	73,7	107	158	Gew.-Th.

auf.

Die Löslichkeit steigt also in demselben Verhältniss, wie der Wassergehalt des Alkohols.

In warmem Alkohol ist das Silbernitrat viel leichter löslich, und es krystallisirt beim Erkalten leicht in schönen dünnen Tafeln.

Bei 50° lösen 100 Gewichtstheile Weingeist von

	95	60	40	20 Vol. Proc. Alkohol
an Silbernitrat	7,3	58,1	98,3	214 Gewichtstheile auf.

Bei 75° lösen 100 Gewichtstheile Weingeist von

	95	80	60	40	20 Vol. Proc. Alkohol
an Silbernitrat	18,3	42,0	89,0	160	340 Gewichtstheile auf.

1) Jahresber. Chem. 1854, S. 294.
2) Photogr. Mittheilungen II, S. 98. Berlin.
3) Gmelin, Handbuch. 6. Aufl. III. S. 954.

Digitized by Google

In reinem Aether, sowie in mit Wasser gesättigtem ist das Silbernitrat nur in Spuren löslich. Ein Alkoholgehalt des Aethers steigert das Lösungsvermögen wesentlich.

100 Gewichtstheile eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol von 95 Vol. Proc. mit 1 Vol. reinen Aethers lösen bei 15° 1,6 Gew.-Thle. Silbernitrat auf. 100 Gewichtstheile eines Gemisches von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether lösen 2,3 Gew.-Thle. Silbernitrat.

100 Gewichtstheile von Wasser, welches mit Aether gesättigt ist, vermögen bei 15° 88,4 Theile Silbernitrat aufzulösen.

Oft ist es erwünscht zu wissen, wieviel ein gewisses Volumen einer mit Silbernitrat gesättigten Alkohollösung Gewichtstheile des letzteren enthält, und bei der gegenwärtigen Verbreitung der photographischen Emulsionsverfahren, wobei silberhaltige alkoholische Collodien erzeugt werden, trat diese Frage direct an mich heran.

Ich unternahm eine zweite Versuchsreihe in derselben Art, wie die vorige, und bestimmte dabei, wieviel 100 Cc. der gesättigten Lösung an Grammen Silbernitrat enthalten.

Bei 15° enthalten 100 Cc. der gesättigten Lösung, bei einem Gehalt des Weingeistes von

	95	80	70	60	50	40	30	20	10	Vol. Proc. Alkohol.
an Silbernitrat	3,0	8,6	21,0	27,1	33,4	52,8	60,6	89,1	130	Grm.

gelöst.

Bei 75° enthalten 100 Cc. der Silberlösung eines Weingeistes von

	95	80	60	40	Vol. Proc. Alkohol
an Silbernitrat	12,5	33,6	51,0	108	Grm.

Bei 15° enthalten 100 Cc. eines Gemisches von gleichem Vol. Alkohol (95 %) und Aether 1,4 Grm. Silbernitrat aufgelöst.

Diese Bestimmungen, bezogen auf ein gegebenes Volumen, wurden direct ausgeführt; sie stimmen genügend mit der ersten Versuchsreihe überein. Dass die Befunde für den Gehalt der Lösung in 100 Cc. in der Hitze durch-

Digitized by Google

schnittlich geringer, als die auf Gewichtstheile bezogenen ausfielen, erklärt sich aus der nicht zu vermeidenden Abkühlung der Lösung beim Messen.

Hier theile ich auch einige Löslichkeitsbestimmungen des Silbersulfates mit, welche ich vor einiger Zeit zur Kritik der ausgesprochenen Meinung, Alkalisulfate erhöhen die Löslichkeit des Silbersulfates [1]), angestellt habe.

100 Gewichtstheile Wasser von 18° lösen 0,58 Gewichtstheile Silbersulfat.

Bei 18° vermögen 100 Gewichtstheile einer Lösung von Ammonsulfat, welche gelöst enthält

	5	15	Proc. Ammonsulfat
an Silbernitrat	0,66	0,85	Gewichtstheile aufzulösen.

Bei 18° lösen 100 Theile einer Lösung von Natriumsulfat, welche gelöst enthält

	12	37 [2])	Proc. krystall. Glaubersalz,
an Silbernitrat	0,65	0,80	Gewichtstheile auf.

Bei 18° lösen 100 Theile einer Lösung von Kaliumsulfat, welche enthält

	6	18	Proc. Kaliumsulfat,
an Silbernitrat	0,60	0,76	Theile auf.

Die Alkalisulfate bewirken also nur eine sehr geringe Erhöhung der Löslichkeit des Silbersulfates. Das Ammonsulfat begünstigt die Lösung am meisten, aber auch ohne eine nennenswerthe Wirkung zu erzielen.

Die Arbeiten wurden im Laboratorium des Herrn Professor J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführt.

---

1) Photogr. Corresp. XIII, S. 149.

2) Aequivalent 15 Proc. Ammonsalz.

Das Ueberschwefelsäure-Anhydrid;[1])

von

Berthelot.

Durch Vereinigung von trocknem Schwefligsäuregas mit trocknem Sauerstoff bildet sich, unter dem Einfluss eines starken elektrischen Stromes, ein krystallisirender Körper, welcher, seiner Zusammensetzung (S_2O_7) nach, als das Anhydrid einer noch unbekannten Ueberschwefelsäure SO_3OH (H. K.) aufzufassen ist. Die Vereinigung beider Gase erfolgt im Sinne der Gleichung: $2SO_2 + O_3 = S_2O_7$.

Berthelot hat diese Verbindung mit Hülfe eines besonderen Apparates[2]) dargestellt, in welchem sich das Ueberschwefelsäure-Anhydrid in öligen Tröpfchen abscheidet, die bei 0^0 krystallinisch erstarren oder in Form zolllanger, durchsichtiger Nadeln die Wandungen des Apparates bedecken. Das an der Luft stark rauchende Anhydrid hält sich, bei einer dem Nullpunkt nahen Temperatur, mehrere Tage unverändert; nach etwa 14 Tagen tritt freiwillige Zersetzung ein. Durch Erwärmen spaltet sich die Verbindung sogleich in Schwefelsäure-Anhydrid und Sauerstoff: $S_2O_7 = 2SO_3 + O$.

In Berührung mit Wasser zerfällt das neue Anhydrid rasch unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Schwefelsäurehydrat. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und bleibt in dieser Lösung eine Zeit lang unverändert. —

Ueberschwefelsäure-Anhydrid kann direct in Lösung erhalten werden durch Electrolyse der concentrirten Schwefelsäure; es wurde als Produkt dieses Processes bisher übersehen, entweder, weil man es mit dem Wasserstoffsuperoxyd verwechselte, oder für jenen räthselhaften Körper ansprach, welchem man den Namen Antozon beigelegt hat.

Salze der Ueberschwefelsäure sind noch nicht dargestellt. Berthelot hält, auf Grund seiner Versuche, die Existenz eines Barytsalzes für wahrscheinlich, doch ist es ihm noch nicht gelungen, dasselbe zu isoliren.

---

[1]) Auszug aus Berthelot's Untersuchung: „Sur l'acide persulfurique, nouvel acide oxygéné du soufre", Compt. rend. **86**, 20.

[2]) Ann. ch. phys. [5] **12**, 463.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Atom-Volume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen;

von

R. Hermann.

In einer in diesem Journale (Bd. **13**, S. 365) mitgetheilten Abhandlung wurden die Atom-Volume und spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe ($C_n H_{2n+2}$) und ihrer Derivate untersucht. Es ergab sich dabei, dass diese Kohlenwasserstoffe eine andere Constitution hatten, als bisher angenommen wurde. Sie enthalten nämlich keine gepaarten Kohlenstoffatome, sondern sind Verbindungen von 1 Atom Methan $\left(\frac{C}{1}\frac{H_4}{1}\right)$ mit verschiedenen Proportionen eines Kohlenwasserstoffs von der Constitution $\frac{C}{0,5}\frac{H_2}{1}$.

Nachträglich zu erwähnter Abhandlung werde ich nachstehend Untersuchungen über die Atom-Volume und spec. Gewichte der Ketone und Aldehyde mittheilen, und dann zu Untersuchungen über die Grösse der Atom-Volume und spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe mit gepaarten Kohlenstoffatomen und ihrer Derivate übergehen.

1. Ueber die Atom-Volume und spec. Gewichte einiger Ketone.

Die Ketone der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind Verbindungen, welche aus 2 einwerthigen Radikalen bestehen, die durch das zweiwerthige Kohlenoxyd $\left(\frac{C}{1}\frac{O}{2}\right)$ zusammengehalten werden.

Digitized by Google

In den Ketonen haben die Radikale dieselben Atom-Volume beibehalten, wie in ihrem unverbundenen Zustande. So hat Methyl-Keton (Aceton) die Formel $\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C}{1}\frac{H_3}{2}$.

Die untersuchten Ketone waren folgende:

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp. Gw.	Beob. sp. Gw.
Methylketon (Aceton)	$\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}$	58	71,5	0,811	0,814
Aethylketon	$\frac{C_2}{0{,}75}\frac{H_5}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C_2}{0{,}75}\frac{H_5}{1}$	86	105,0	0,819	0,815
Methyläthylketon	$\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C_2}{0{,}75}\frac{H_5}{1}$	72	88,25	0,814	0,812
Methylpropylketon	$\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C_3}{0{,}66}\frac{H_7}{1}$	86	105,0	0,819	0,807

Haloide der Ketone.

Bei der Substitution von Wasserstoffatomen der Ketone durch Halogene nehmen letztere bei den Ortho-Verbindungen die Atomvolume $\frac{Cl}{0{,}875}$, $\frac{Br}{1}$, $\frac{J}{1{,}25}$ an.

Wird Aceton der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, so bildet sich Ortho-Dichloraceton:

$$\frac{C}{1}\frac{H_2}{1}\frac{Cl}{0{,}875}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C}{1}\frac{H_2}{1}\frac{Cl}{0{,}875}.\quad \text{Spec. Gew. } 1{,}236.$$

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton bilden sich, je nach der verschiedenen Energie der Einwirkung, zwei Verbindungen:

Digitized by Google

a) Para-Dichloraceton $\frac{C}{1}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{1}\frac{Cl_2}{0,33} - \frac{C}{1}\frac{H_3}{1}$.

Spec. Gew. 1,47.

b) Meta-Dichloraceton $\frac{C}{0,33}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{0,33}\frac{Cl_2}{0,33} - \frac{C}{0,33}\frac{H_3}{1}$.

Spec. Gew. 1,827.

Bei einer energischen Einwirkung von Phosphorchlorid auf Aceton wird daher nicht allein der Sauerstoff des Kohlenoxyds durch $\frac{Cl}{0,33}$ ersetzt, sondern auch das Atomvolum des Kohlenstoffs von $\frac{C}{1}$ zu $\frac{C}{0,33}$ verdichtet. Da aber dabei die Gruppirung der Elemente des Acetons unverändert bleibt, so bildet sich, beim Erhitzen eines Gemenges von Meta-Dichloraceton mit Wasser auf 180°, wieder Aceton, indem der Kohlenstoff $\frac{C}{0,33}$ sein Atomvolum durch Aufnahme von Wärme wieder auf $\frac{C}{1}$ erhöht und $\frac{C}{0,33}\frac{Cl}{0,33}$ durch Austausch mit den Elementen des Wassers sich wieder zu $\frac{C}{1}\frac{O}{2}$ umbildet. Dieser Process ist interessant, da er den Weg zeigt, um die Atomvolume von C zu verdichten und die verdichteten Kohlenstoffatome wieder in ihren normalen Zustand überzuführen, ohne dass dabei die ursprüngliche Constitution der organischen Verbindungen zerstört wird.

Bei der Einwirkung von Phosphorbromid auf Aceton bildet sich Dibromaceton, wobei die Atomvolume des Broms und Kohlenstoffs unverändert bleiben.

Digitized by Google

Atomvolume und spec. Gewichte der Ketonhaloide.

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp.Gw.	Beob. sp.Gw.
Ortho-Dichloraceton	$\frac{C}{1}\frac{H_2}{1}\frac{Cl}{0,875} - \frac{C}{1}\frac{O}{2} - \frac{C}{1}\frac{H_2}{1}\frac{Cl}{0,875}$	127	102,25	1,248	1,236
Para-Dichloraceton	$\frac{C}{1}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{1}\frac{Cl_2}{0,875} - \frac{C}{1}\frac{H_3}{1}$	113	78,16	1,445	1,47
Meta-Dichloraceton	$\frac{C}{0,33}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{0,33}\frac{Cl_2}{0,33} - \frac{C}{0,33}\frac{H_3}{1}$	113	63,14	1,789	1,827
Dibromaceton	$\frac{C}{1}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{1}\frac{Br_2}{1} - \frac{C}{1}\frac{H_3}{1}$	202	111,5	1,811	1,815

2. Ueber die Atom-Volume und spec. Gewichte der Aldehyde.

Die hierher gehörenden Aldehyde entstehen aus den Alkoholen der Methan-Kohlenwasserstoffe durch unvollkommene Oxydation und Abscheidung von 2 Wasserstoffatomen. Aus Aethanalkohol $\frac{C_2}{0,75}\frac{H_6}{1}\frac{O}{1,5}$ wird daher Acetaldehyd $\frac{C_2}{0,75}\frac{H_4}{1}\frac{O}{3}$. Dabei verwandelt sich also nebenbei $\frac{O}{1,5}$, unter Bindung von Wärme, in $\frac{O}{3}$.

Dieses grosse Atomvolum des Sauerstoffs im Acetaldehyd von $\frac{O}{3}$ ist der Grund der grossen Unbeständigkeit dieser Verbindung, da sie sich sehr leicht und durch die geringste Anregung, durch Verdichtung von $\frac{O}{3}$ zu $\frac{O}{1,5}$, in Paraldehyd $\frac{C_2}{0,75}\frac{H_4}{1}\frac{O}{1,5}$ umwandelt.

Bei Temperaturen unter O entsteht Metaldehyd, welches noch dichter ist, als Paraldehyd.

Digitized by Google

Metaldehyd sowohl als Paraldehyd werden durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 115° wieder vollständig in Orthaldehyd umgewandelt. Es ist dies ein abermaliger Beweis, dass Meta-Verbindungen, die sich von ihren Ortho-Verbindungen blos durch Verdichtungen der Atomvolume des einen oder anderen ihrer Elemente unterscheiden, durch Einwirkung von hohen Wärmegraden wieder in ihre Ortho-Verbindungen übergeführt werden können.

Acetal entsteht durch Verbindung von Acetaldehyd mit 2 Atomen Aethanalkohol unter Abscheidung von 1 Atom Wasser. Diese Verbindung ist daher:

$$\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{O}{3} + \left(\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_6}{1}\,\frac{O}{1{,}5}\right)_2 \text{ weniger } \frac{H_2}{1}\,\frac{O}{1} = \frac{C_6}{0{,}75}\,\frac{H_{14}}{1}\,\frac{O_2}{2}.$$

Dabei verwandelt sich $\frac{O}{3}$ des Aldehyds und $\frac{O_2}{1{,}5}$ des Alkohols in $\frac{O_2}{2}$ des Aethals und $\frac{O}{1}$ des Wassers, wobei also 5 Wärmeeinheiten in die Verbindung des Aethals eingehen und eine Wärmeeinheit frei wird.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Acetaldehyd entsteht Orthaldehydchlorid $\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}875}$. Diese Verbindung ist nicht zu verwechseln mit dem ähnlich zusammengesetzten Aethylenchlorür $\frac{C_2}{1}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}75}$.

Die Atomvolume und berechneten spec. Gewichte des Aldehyds und seiner Derivate sind folgende:

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp. Gw.	Beob. spec. Gew.
Aldehyd	$\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{O}{3}$	44	56	0,875	0,807
Paraldehyd	$\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{O}{1{,}5}$	44	44,75	0,983	0,998
Acetal	$\frac{C_6}{0{,}75}\,\frac{H_{14}}{1}\,\frac{O_2}{2}$	118	144,75	0,815	0,821
Aldehydchlorid	$\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}875}$	99	81	1,222	1,198

Digitized by Google

Ueber die Grösse der Atomvolume der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente, so wie über die verschiedene Werthigkeit des Kohlenstoffs.

Wir haben es hier ausschliesslich mit den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff zu thun.

1. Ueber die Unveränderlichkeit des Atomvolums des Wasserstoffs.

So weit meine Erfahrung reicht, hat der Wasserstoff das unveränderliche Atomvolum $6{,}5 = \frac{H}{1}$.

Dieser Umstand ist wichtig, da er den Berechnungen der Grösse der Atomvolume der anderen Elemente organischer Verbindungen eine sichere Basis giebt.

So folgt aus dem Atomvolum des Wassers = 18, dass das normale Atomvolum des Sauerstoffs $\left(\frac{O}{1}\right)$ 5,0 betrage, denn $2 \times 6{,}5 = 13$ und $18 - 13 = 5$.

Aus dem spec. Gewicht des flüssigen Ammoniaks von 0,629 ergiebt sich das Atomvolum des Ammoniaks zu $\frac{17}{0{,}629} = 27$. Das normale Atomvolum des Stickstoffs ist daher 7,5, denn $3 \times 6{,}5 = 19{,}5$ und $27 - 19{,}5 = 7{,}5$.

Auch die Atomvolume der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs lassen sich am sichersten aus den spec. Gewichten und Atomgewichten der flüssigen Kohlenwasserstoffe oder ihrer Alkohole oder Aether ableiten.

2. Ueber die verschiedene Grösse der Atomvolume des Kohlenstoffs und seine verschiedene Werthigkeit.

Der Kohlenstoff besitzt die Eigenthümlichkeit, dass er sein Atomvolum nicht über $\frac{C}{1} = 7{,}5$ ausdehnen kann.

Eine andere Eigenthümlichkeit des Kohlenstoffs ist

Digitized by Google

die, dass sich seine Atome paaren können und dass durch solche Paarungen ein Theil der primitiven Affinitäten der Kohlenstoffatome gebunden werden.

So besitzt der normale Kohlenstoff $\frac{C}{1}$ vier Affinitäten. Durch Paarung von zwei solchen Kohlenstoffatomen zu Aethylen-Kohlenstoff werden zwei Affinitäten gebunden. Der Aethylen-Kohlenstoff besitzt daher statt vier Affinitäten nur noch zwei Affinitäten; er ist daher statt vierwerthig nur noch zweiwerthig, weshalb ich ihn mit $\frac{C}{1}$ bezeichne.

Durch Paarung von zwei Kohlenstoffatomen zu Acetylen-Kohlenstoff werden drei Affinitäten gebunden. Der Acetylen-Kohlenstoff besitzt daher nur noch eine freie Affinität; er ist daher einwerthig, weshalb ich ihn mit $\frac{\Theta}{1}$ bezeichne.

Diese verschiedenen Kohlenstoffe bilden, je nach ihrer verschiedenen Werthigkeit, verschieden zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe, die sich wieder unter einander verbinden. Dadurch entstehen:

1) die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe ($C_n H_{2n+2}$) durch Verbindung von 1 Atom $\frac{C}{1} \frac{H_4}{1}$ mit den verschiedensten Proportionen von $\frac{C}{0,5} \frac{H_2}{1}$;

2) die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe ($C_n H_{2n}$) durch Verbindung von $\frac{C_2}{1} H_4$ mit verschiedenen Proportionen von $\frac{C}{1} \frac{H_2}{1}$;

3) die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe durch Substitution von Wasserstoffatomen des Benzols durch einwerthige Kohlenstoff-Radikale.

Die bisher beobachteten Modificationen des Kohlenstoffs waren folgende:

Digitized by Google

$\frac{C}{0,33}$;

$\frac{C}{0,5}$, zweiwerthig;

$\frac{C}{1}$, vierwerthig;

$\frac{C}{1}$, zweiwerthig;

$\frac{\Theta}{1}$, einwerthig;

$\frac{\Theta}{0,875}$, einwerthig;

$\frac{\Theta}{0,5}$, einwerthig.

Hierzu kommen noch die im Mineralreich vorkommenden Kohlenstoffe, deren Werthigkeit noch unbekannt ist, nämlich:

$\frac{C}{0,66}$, Graphit und

$\frac{C}{0,44}$, Diamant.

3. Ueber die Grösse der Atomvolume des Sauerstoffs.

Die Grösse der Atomvolume des in den organischen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs schwankte zwischen $\frac{O}{0,5}$ und $\frac{O}{3}$.

$\frac{O}{3}$ findet sich im Aldehyd;

$\frac{O}{2}$ in den Aethern und Fettsäuren.

$\frac{O}{1,5}$ in den Alkoholen;

$\frac{O}{1}$ im Wasser und den Metalloxyden mit der Formel RO;

Digitized by Google

$\frac{O}{0,5}$ im Hydroxyl der mehrsäurigen Alkohole und den Oxybenzoësäuren.

4. Ueber die Grösse der Atomvolume des Stickstoffs.

Die Grösse der Atomvolume des in den organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoffs schwankt zwischen $\frac{N}{3}$ und $\frac{N}{0,33}$.

$\frac{N}{3}$ ist im flüssigen Cyan und der Blausäure enthalten, deren Formeln $\frac{C}{1}\frac{N}{3}$ und $\frac{C}{1}\frac{N}{3}\frac{H}{1}$ sind.

$\frac{N}{1}$ findet sich im Ammoniak und vielen anderen Verbindungen.

$\frac{N}{0,33}$ kommt im Harnstoff vor, dessen Formel $\frac{C}{1}\frac{O}{1}\left(\frac{N}{0,33}\frac{H_2}{1}\right)_2$ ist.

Die Fähigkeit des Stickstoffs, sich mit verschiedenen Proportionen von latenter Wärme verbinden zu können, und dieselbe mit grösserer Leichtigkeit als andere Elemente wieder zu entbinden, verleiht den organischen Stickstoff-Verbindungen ganz besondere Eigenschaften.

Dieselben sind besonders für die Physiologie wichtig, da die, verschiedene allotropische Modificationen des Stickstoffs enthaltenden Verbindungen in auffallender Beziehung zum Leben stehen, wie aus nachstehenden Betrachtungen hervorgeht.

$\frac{N}{3}$ ist in der giftigen Blausäure enthalten und mag auch in den giftigen Alkaloiden vorkommen.

Andere Alkaloide zeichnen sich durch ihre medicinische Wirksamkeit aus, und wäre es interessant, die Grösse der Atomvolume des in ihnen enthaltenen Stickstoffs kennen

Digitized by Google

zu lernen. Proteïnstoffe sind die kräftigsten Nahrungsmittel.

Im Harnstoff, der $\frac{N}{0,33}$ enthält, ist die das Leben der Thiere unterhaltende Kraft des Stickstoffs erschöpft; er ist daher zum Auswurfsstoff herabgesunken.

Der Harnstoff erhält aber eine das Pflanzenleben mächtig fördernde Kraft wieder, wenn er während seiner Fäulniss, unter Aufnahme von Wasser und Wärme, sich in kohlensaures Ammoniak verwandelt. Dabei wird also $\frac{N}{0,33}$ wieder zu $\frac{N}{1}$.

Umgekehrt bildet sich beim Erhitzen von kohlensaurem Ammoniak auf 130—140°, unter Abscheidung von Wasser, wieder Harnstoff, wobei sich also $\frac{N}{1}$ wieder zu $\frac{N}{0,33}$ umbildet und in Folge davon eine Umlagerung der Elemente stattfindet, nach folgender Gleichung: $\left(\frac{N}{1}\frac{H_3}{1}\right)_2\frac{C}{1}\frac{O_2}{1}$ $=\frac{C}{1}\frac{O}{1}\left(\frac{N}{0,33}\frac{H_2}{1}\right)_2+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$.

Ueber die Atomvolume und spec. Gewichte der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und einiger ihrer Derivate.

Aethylen hat die Formel $\frac{C_2}{1}\frac{H_4}{1}$ und seine Homologen haben die allgemeine Formel $\frac{C_n}{1}\frac{H_{2n}}{1}$.

Letztere sind demnach zu betrachten als Verbindungen von $\frac{C_2}{1}\frac{H_4}{1}$ mit dem zweiwerthigen $\frac{C}{1}\frac{H_2}{1}$.

Die homologen Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sind:

Aethylen	$\frac{C_2}{1}\frac{H_4}{1}$;
Propylen (Allylen)	$\frac{C_3}{1}\frac{H_6}{1}$;

Butylen $\frac{C_4}{1}\frac{H_8}{1}$;

Amylen $\frac{C_5}{1}\frac{H_{10}}{1}$;

Hexylen $\frac{C_6}{1}\frac{H_{12}}{1}$; u. s. w.

Da im Aethylen von den 8 Affinitäten, die ursprünglich in $\frac{C_2}{1}$ enthalten sind, 2 Affinitäten durch Paarung der Kohlenstoffatome und 4 Affinitäten durch den Wasserstoff gebunden sind, so enthält das Aethylen noch 2 freie Affinitäten. Dies ist der Grund, weshalb sich das Aethylen direct mit 2 Atomen Chlor, Brom oder Jod verbinden kann.

Haloide der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

Die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe verdichten die Halogene etwas stärker als die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe, was ihre stärkere Affinität zu den Halogenen andeutet.

Diese Verdichtungen betragen nämlich:

1) Durch die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe:

a) Bei Verbindungen: $\frac{Cl}{0{,}75}$, $\frac{Br}{1}$, $\frac{J}{1{,}5}$

b) Bei Substitutionen: $\frac{Cl}{1}$, $\frac{Br}{1{,}25}$, $\frac{J}{1{,}5}$

2) Durch Kohlenwasserstoffe der Methanreihe:

a) Bei Verbindungen: $\frac{Cl}{1}$, $\frac{Br}{1{,}25}$, $\frac{J}{1{,}5}$

b) Bei Substitutionen: $\frac{Cl}{0{,}875}$, $\frac{Br}{1}$, $\frac{J}{1{,}25}$.

Chemische Constitution der Derivate der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

In Betreff der chemischen Constitution dieser Derivate findet grosse Analogie mit den gleichnamigen Derivaten der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe statt.

Digitized by Google

Die allgemeinen Formeln dieser Verbindungen sind nämlich:

a) **Methan-Derivate.** b) **Aethylen-Derivate.**

1. Radikale.

a) $\frac{\frac{C_n}{2n+2}}{4n} H_{2n+1}$ b) $\frac{C_n}{1}\frac{H_{2n-1}}{1}$

2. Hydrüre.

a) $\frac{\frac{C_n}{2n+2}}{4n} H_{2n+2}$ b) $\frac{C_n}{1}\frac{H_{2n}}{1}$

3. Alkohole.

a) $\left(\frac{\frac{C_n}{2n+2}}{4n}\frac{H_{2n+2}}{1}\right)\frac{O}{1,5}$ b) $\left(\frac{C_n}{1} H_{2n}\right)\frac{O}{1,5}$

4. Säuren.

a) $\left(\frac{\frac{C_n}{n+2}}{2n}\frac{H_{2n-2}}{1}\frac{O_3}{2}\right)+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$ b) $\left(\frac{C_n}{1}\frac{H_n}{1}\frac{O_3}{2}\right)+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$

5. Aether.

a) $\left(\frac{\frac{C_n}{2n+2}}{4n}\frac{H_{2n+1}}{1}\right)_2\frac{O}{2}$ b) $\left(\frac{C_n}{1}\frac{H_{2n-1}}{1}\right)_2\frac{O}{2}$

Tabelle über die spec. Gewichte und Atomvolume der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und einiger ihrer Derivate.

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Berechn. spc. Gew.	Beob. spc. Gew.
1. Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe $\left(\frac{C_n}{1}\frac{H_{2n}}{1}\right)$.					
Aethylen	$\frac{C_2}{1}\frac{H_4}{1}$	28	41	0,683	Nach Alkoh. 0,674
Propylen (Allylen)	$\frac{C_3}{1}\frac{H_6}{1}$	42	61,5	0,683	0,683

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp. Gw.	Beob. sp. Gw.
Butylen	$\frac{C_4}{1}\ \frac{H_8}{1}$	56	82	0,683	direct
Amylen	$\frac{C_5}{1}\ \frac{H_{10}}{1}$	70	102,5	0,683	0,663
Hexylen	$\frac{C_6}{1}\ \frac{H_{12}}{1}$	84	123	0,683	0,699

2. Haloide der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

Aethylenchlorid	$\frac{C_2}{1}\ \frac{H_4}{1}\ \frac{Cl}{0,75}$	99	78,5	1,261	1,271
Allylenchlorid	$\frac{C_3}{1}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{Cl}{0,75}$	113	99	1,141	1,165
Butylenbromür	$\frac{C_4}{1}\ \frac{H_8}{1}\ \frac{Br_2}{0,66}$	216	115,3	1,878	1,876
Monochlorallylen	$\frac{C_3}{1}\ \frac{H_5}{1}\ \frac{Cl}{1}$	76,5	80	0,956	0,954
Monobromallylen	$\frac{C_3}{1}\ \frac{H_5}{1}\ \frac{Br}{1,25}$	121	86,25	1,403	1,461
Monojodallylen	$\frac{C_3}{1}\ \frac{H_5}{1}\ \frac{J}{1,5}$	168	92,5	1,816	1,789

3. Alkohole der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

Aethylenalkohol	$\frac{C_2}{1}\ \frac{H_4}{1}\ \frac{O}{1,5}$	44	48,5	0,907	0,898
Allylenalkohol	$\frac{C_3}{1}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{O}{1,5}$	58	69	0,840	0,858
Butylenalkohol	$\frac{C_4}{1}\ \frac{H_8}{1}\ \frac{O}{1,5}$	72	89,5	0,814	—
Amylenalkohol	$\frac{C_5}{1}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O}{1,5}$	86	110	0,782	—
Hexylenalkohol	$\frac{C_6}{1}\ \frac{H_{12}}{1}\ \frac{O}{1,5}$	100	130,5	0,766	—

4. Säuren der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.

Allylsäure (Acrylsäure)	$\frac{C_6}{1}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	144	132	1,090	1,090
Butylensäure (Crotonsäure)	$\frac{C_8}{1}\ \frac{H_8}{1}\ \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	170	160	1,062	1,018
Amylensäure (Angelicasäure)	$\frac{C_{10}}{1}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_3}{2} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	196	188	1,042	—

Digitized by Google

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp.Gw.	Beob. sp.Gw.
5. Aether der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe.					
Allylenäther	$\left(\frac{C_3}{1}\frac{H_5}{1}\right)_2\frac{O}{2}$	98	120	0,816	—
Methylallylenäther	$\left(\frac{C_3}{1}\frac{H_5}{1}\right)_2\frac{O}{2}+\left(\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}\right)_2\frac{O}{2}$	144	184	0,782	0,77

Ueber die Constitution der Acetylen-Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

1. Atom-Volume und spec. Gewichte der Acetylen-Kohlenwasserstoffe.

Die Acetylen-Kohlenwasserstoffe zerfallen in 2 Gruppen:

a) Polymere Acetylen-Kohlenwasserstoffe und

b) Substituirte Benzol-Kohlenwasserstoffe.

Die polymeren Acetylen-Kohlenwasserstoffe sind nach der Formel $\frac{\Theta_n}{1}\frac{H_{2n}}{1}$ zusammengesetzt. Da sie keine freien Affinitäten enthalten, so sind sie als gesättigte Verbindungen zu betrachten.

Dagegen bildet das Benzol, durch Substitution eines oder mehrerer seiner Wasserstoffatome durch einwerthige Kohlenwasserstoff-Radikale, eine neue Reihe von Kohlenwasserstoffen: die Benzol-Kohlenwasserstoffe. In diesen Verbindungen bleiben die Atomvolume der Elemente, sowohl des Benzolrestes, als auch der eintretenden Radikale, unverändert.

a) Zusammensetzung der polymeren Acetylen-Kohlenwasserstoffe.

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Berechn. spec. Gew.	Beobacht. spec. Gew.
Acetylen	$\frac{\Theta_2}{1}\frac{H_2}{1}$	26	28	0,928	—

Digitized by Google

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Berechn. spec. Gew.	Beobacht. spec. Gew.
Diacetylen	$\frac{Ɵ_4}{1}\ \frac{H_4}{1}$	52	56	0,928	—
Benzol	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_6}{1}$	78	84	0,928	0,899
Styrol	$\frac{Ɵ_8}{1}\ \frac{H_8}{1}$	104	112	0,928	0,924
Retinol	$\frac{Ɵ_{16}}{1}\ \frac{H_{16}}{1}$	208	224	0,928	0,900

b) Zusammensetzung der substituirten Benzol-Kohlenwasserstoffe.

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp.Gw.	Beob. sp.Gw.
Benzol	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_6}{1}$	78	84	0,928	0,899
Methyl-Benzol (Toluol)	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_5}{1} - \frac{C}{1}\ \frac{H_3}{1}$	92	104,5	0,880	0,882
Aethyl-Benzol (Xylol)	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_5}{1} - \frac{C_2}{0{,}75}\ \frac{H_5}{1}$	106	121,25	0,874	0,886
Allyl-Benzol	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_5}{1} - \frac{C_3}{1}\ \frac{H_7}{1}$	118	132,5	0,890	—
Propylmethyl-benzol (Cymol)	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_4}{1} - \frac{C_3}{0{,}66}\ \frac{H_7}{1} - \frac{C}{1}\ \frac{H_3}{1}$	134	154,75	0,865	0,873
Propylbenzol (Cumol)	$\frac{Ɵ_6}{1}\ \frac{H_5}{1} - \frac{C_3}{0{,}66}\ \frac{H_7}{1}$	120	138,0	0,872	—

2. Benzolhaloide.

Lässt man Chlor auf mit Jod versetztes Benzol einwirken, so entsteht Orthochlorbenzol.

Metachlorbenzol entsteht, wenn man Benzol, ohne Zusatz von Jod, der Einwirkung von Chlor aussetzt, und das Produkt mit alkoholischem Kali behandelt.

Bei der ersten Behandlung werden Wasserstoffatome des Benzols durch eine gleiche Anzahl von Chloratomen ersetzt. Dabei nimmt das Chlor, wie bei der Ersetzung

Digitized by Google

von Wasserstoffatomen der Methanreihe, das Atomvolum $\frac{Cl}{0,875}$ an.

Auch die anderen Halogene verhalten sich gegen Benzol normal, indem ihre Atomvolume die Formeln $\frac{Br}{1}$ und $\frac{J}{1,25}$ annehmen.

Bei der Behandlung von Benzol mit Chlor ohne Zusatz von Jod nehmen die Chloratome ein dichteres Volumen an und es entstehen Para- und Meta-Chlorbenzole.

Einige dieser Verbindungen waren folgende:

		Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp. Gw.	Beob. sp. Gw.
Monochlorbenzol	$\frac{\Theta_6}{1}\frac{H_5}{1}-\frac{Cl}{0,875}$	112,5	105,87	1,132	1,128
Monobrombenzol	$\frac{\Theta_6}{1}\frac{H_5}{1}-\frac{Br}{1}$	157	109,0	1,531	1,517
Monojodbenzol	$\frac{\Theta_6}{1}\frac{H_5}{1}-\frac{J}{1,25}$	204	115,25	1,770	1,69

3. Substitutions-Produkt des Benzols durch NO_2.

Nitrobenzol $\left(\frac{\Theta_6}{1}\frac{H_5}{1}-\frac{N}{1}\frac{O_2}{1,5}\right)$.

Nitrobenzol bildet sich durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf kalt gehaltenes Benzol.

Nitrobenzol hat: Atomgew. 123; spec. Gew. 1,20; Atomvolum $\frac{123}{1,20} = 102,5$.

Dieses Atomvolum von 102,5 entspricht der Formel: $\frac{\Theta_6}{1}\frac{H_5}{1}-\frac{N}{1}\frac{O_2}{1,5}$, denn das nach dieser Formel berechnete Atomvolum des Nitrobenzols würde 100,0 betragen und das berechnete specifische Gewicht des Nitrobenzols wäre $\frac{123}{100} = 1,23$.

Digitized by Google

4. Substitutions-Produkt des Benzols durch $\frac{H}{1}\frac{O}{1,5}$.

Benzolalkohol oder Phenol $\left(\frac{C_6}{1}\frac{H_5}{1}-\frac{H}{1}\frac{O}{1,5}\right)$.

Durch Substitution von 1 Atom Wasserstoff des Benzols durch das Hydroxyl $\frac{H}{1}\frac{O}{1,5}$ bildet sich Benzolalkohol oder Phenol. Dieses enthält daher, analog den Alkoholen der Methan- und Aethylen-Kohlenwasserstoffe, das Hydroxyl $\frac{H}{1}\frac{O}{1,5}$.

5. Substitutions-Produkt des Benzols durch CHO.

Benzolaldehyd oder Bittermandelöl.

Da das Bittermandelöl das Aldehyd des Benzols ist, und in den Aldehyden das Atomvolum des Sauerstoffs verschieden sein kann, da es bereits zu $\frac{O}{1,5}$, $\frac{O}{2}$ und $\frac{O}{3}$ gefunden wurde, so ist auszumitteln, wie gross das Atomvolum des Sauerstoffs im Bittermandelöl sei.

Wir finden nun für das Bittermandelöl (C_7H_6O) folgende Zahlen: Atomgew. 106; spec. Gew. 1,05; Atomvol. $\frac{106}{1,05} = 100,9$.

Da nun das Atomvolum von $\frac{\Theta}{1}\frac{C}{1}\frac{H_6}{1} = 91,5$ ist, so beträgt das Atomvolum des im Bittermandelöl enthaltenen Sauerstoffs: $100,9 - 91,5 = 9,4$, für welche Zahl man die Zahl 10 annehmen kann.

Die Formel des Bittermandelöls ist daher $\left(\frac{\Theta_6}{1}\frac{C}{1}\right)\frac{H_6}{1}\frac{O}{2}$.

6. Substitutions-Produkte der Benzol-Kohlenwasserstoffe durch CHO_2.

Durch Substitutionen von Wasserstoffatomen des Benzols oder seiner Homologen durch CHO_2 entstehen die homologen Benzoësäuren, nämlich:

Benzoësäure	$C_{14} H_{12} O_4$
Toluylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$
Mesitylensäure	$C_{18} H_{20} O_4$
Cumylsäure	$C_{20} H_{24} O_4$.

Dabei nehmen also 2 Atome Benzolkohlenwasserstoffe 2 Atome Kohlensäure auf und bilden Säuren mit 1 Atom Wasser.

Die Constitution der homologen Benzoësäuren ist daher folgende:

Namen.	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp.Gw.
Benzoësäure	$\left(\frac{\Theta_{12}}{1}\ \frac{C_2}{1}\right) \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_3}{1} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	244	203,4	1,202
Toluylsäure	$\left(\frac{\Theta_{12}}{1}\ \frac{C_4}{1}\right) \frac{H_{14}}{1}\ \frac{O_3}{1} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	272	244	1,114
Mesitylensäure	$\left(\frac{\Theta_{12}}{1}\ \frac{C_6}{1}\right) \frac{H_{18}}{1}\ \frac{O_3}{1} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	300	285	1,052
Cumylsäure	$\left(\frac{\Theta_{12}}{1}\ \frac{C_8}{1}\right) \frac{H_{22}}{1}\ \frac{O_3}{1} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}$	328	326	1,006

7. Anilide.

Anilin entsteht durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Nitrobenzol.

Dabei wird aber nicht blos der Sauerstoff von $\frac{N}{1}\ \frac{O_2}{1,5}$ gegen Wasserstoff ausgetauscht, sondern auch $\frac{\Theta}{1}$ zu $\frac{\Theta}{0,875}$ condensirt.

Methylanilin und Aethylanilin entstehen durch Zusammenbringen von Anilin mit Brommethyl oder mit Bromäthyl und Destillation des Gemisches mit Kalihydrat.

Diese Verbindungen hatten folgende Zusammensetzung:

Digitized by Google

Namen.	Formeln.	At.-gw.	Atom-volum.	Ber. spec. Gew.	Beob. spec. Gew.
Anilin	$\frac{\mathrm{C}_6}{0{,}875}\frac{H_5}{1}-\frac{N}{1}\frac{H_2}{1}$	98	89	1,044	1,036
Aethylanilin	$\frac{\mathrm{C}_6}{0{,}875}\frac{H_5}{1}-\frac{N}{1}\frac{H}{1}-\frac{C_2}{0{,}75}\frac{H_5}{1}$	121	126,25	0,958	0,954
Dimethylanilin	$\frac{\mathrm{C}_6}{0{,}875}\frac{H_5}{1}-\frac{N}{1}-\left(\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}\right)_2$	121	130	0,930	0,955

Im Anilin und seinen Derivaten ist daher eine besondere Modification des Kohlenstoffs, der Anilin-Kohlenstoff $\frac{\mathrm{C}}{0{,}875}$, enthalten. Man könnte daher diesen Kohlenstoff als Grund der schönen Färbungen ansehen, welche die Rosanilin-Verbindungen auszeichnen, da die Verbindungen der anderen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs gewöhnlich farblos sind.

8. Aetherische Oele mit der Formel $C_{10}H_{16}$.

Hierher gehören die verschiedenen Terpentinöle, Tereben und Citronöl. Alle diese Oele haben gleiche Zusammensetzung, gleiches Atomvolum, nahe gleichen Kochpunkt und spec. Gewicht und gleiche Dampfdichte.

Man würde sie daher für identisch halten müssen, wenn nicht die Terpentinöle, welche von verschiedenen Pinus-Arten abstammen, ein verschiedenes optisches Verhalten zeigten und der Geruch solcher Oele nicht oft ganz verschieden wäre.

Wir haben es daher hier mit Stoffen zu thun, die zu den physikalisch isomeren Verbindungen gehören und deren Unterschiede weder durch chemische, noch durch allotropische, sondern nur noch durch optische Verschiedenheiten nachgewiesen werden können.

Die Theorie erlaubt aber, den Grund der feinen Unterschiede solcher Stoffe zu vermuthen.

Digitized by Google

Die Terpentinöle sind offenbar die Hydrüre des Cymols, denn sie lassen sich durch Einwirkung von Jod im Rückflusskühler in Cymol umwandeln.

Da nun das Cymol Propylmethylbenzol ist, mit der Formel: $\left(\frac{\Theta_6}{1}\,\frac{H_4}{1} - \frac{C_3}{0{,}66}\,\frac{H_7}{1} - \frac{C}{1}\,\frac{H_3}{1}\right)$, so würde die Zusammensetzung des Terpentinöls der Formel:

$$\left(\frac{\Theta_6}{1}\,\frac{H_4}{1} - \frac{C_3}{0{,}66}\,\frac{H_7}{1} - \frac{C}{1}\,\frac{H_3}{1}\right) + \frac{H_2}{1}$$

entsprechen.

Vorstehende Formel kann aber auch als

$$\left(\frac{\Theta_6}{1}\,\frac{H_4}{1}\right) - \left(\frac{C_2}{0{,}75}\,\frac{H_5}{1}\right)_2 + \frac{H_2}{1}$$

gedeutet werden. Beide Formeln sind ganz gleichwerthig, da sie 10 Atome Kohlenstoff, 16 Atome Wasserstoff und 25 Wärme-Einheiten entsprechen. Da aber diese Wärme-Einheiten verschieden vertheilt sind, so erfolgt eine verschiedene Gruppirung der Atome, wodurch verschiedene Eigenschaften der sonst gleich zusammengesetzten Verbindungen hervorgerufen werden.

Aus vorstehenden Untersuchungen hat sich demnach ergeben, dass die verschiedenen Eigenschaften metamerer Verbindungen in den meisten Fällen durch Allotropie, d. h. durch verschiedene Grösse der Atomvolume eines oder mehrerer Elemente dieser Verbindungen, bei gleich bleibender Lagerung der Atome bewirkt werden; dass aber auch Fälle vorkommen, wo verschiedene Vertheilung der Wärme-Einheiten verschiedene Gruppirung der Atome hervorruft.

Digitized by Google

Bemerkung über die Carbaminsulfoessigsäure (Carbaminsulfoglykolsäure);

von

M. Nencki.

In dem 13. Hefte, Jahrgang 1877 der Berliner chemischen Berichte hat Herr Claesson seine Untersuchungen über die Einwirkung von Rhodankalium auf Verbindungen der Monochloressigsäure publicirt. Ein Blick auf die von ihm beschriebenen Eigenschaften seiner Carbaminthioglykolsäure genügt, um zu erkennen, dass sie mit der von mir auf anderem Wege erhaltenen und vor Kurzem in diesem Journal beschriebenen Carbaminsulfoessigsäure identisch ist. Die beiderseitigen Angaben über ihre Krystallform, Verhalten gegen Silber- und Bleilösungen, stimmen überein; auch legen wir ihr beide die gleiche Structurformel bei. Herr Claesson hat ausserdem einige Salze und Aether der Säure dargestellt und analysirt. Nur in Bezug auf ihr Verhalten beim trocknen Erhitzen weichen unsere Angaben aus einander. Ich habe gesehen, dass wenn grössere Portionen der Carbaminsulfoessigsäure vorsichtig bis zum Schmelzen erhitzt werden, sie sich unter heftiger Gasentwicklung zersetzt. Die entweichenden, zum Husten reizenden Dämpfe habe ich als Cyansäure erkannt. Herr Claesson sagt nur, dass die Säure trocken erhitzt, unter Gasentwicklung schmilzt. Offenbar ist die Bildung der Cyansäure von ihm dabei nicht berücksichtigt worden.

Um sicher Cyansäure nachzuweisen, habe ich 3 Grm. der Carbaminsulfoessigsäure in einem Kölbchen vorsichtig zum Schmelzen erhitzt und die entweichenden Dämpfe in Ammoniak aufgefangen. Die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, hinterliess einen Rückstand, der mit absolutem Alkohol aufgenommen und filtrirt, nach dem Verdunsten des Alkohols sich als Harnstoff erwies. Der in langen rhombischen Säulen auskrystallisirte Körper hatte kühlen, bitteren Geschmack und

Digitized by Google

war in Wasser zerfliesslich. Trocken erhitzt schmolz er unter Ammoniakentwicklung. Ein Tropfen der wässrigen Lösung gab mit Salpetersäure die so charakteristischen Krystalle des salpetersauren Harnstoffs, und auch mit Oxalsäurelösung erhielt ich die charakteristischen Prismen des oxalsauren Harnstoffs. Wie ich erwähnte, und wie auch Herr Claesson gesehen hat, hinterbleibt nach dem Schmelzen der Säure ein Syrup, der auch nach mehrtägigem Stehen nicht krystallisirte. Ich habe ihn durch Erwärmen mit überschüssiger Bleiessiglösung in das Salz $Pb(S\text{-}CH_2\text{-}CO_2)_2Pb$ verwandelt und durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung mich von der Reinheit des Salzes überzeugt. Ich konnte demnach annehmen, dass die Carbaminsulfoessigsäure, vorsichtig bis auf ihren Schmelzpunkt erhitzt, quantitativ in Cyansäure und Sulfoglykolsäure zerfällt. Herr Claesson giebt an, dass der nach dem Schmelzen zurückgebliebene Syrup, mit Wasser versetzt, Krystalle von Senfölessigsäure absetzte. Ich habe in meinem Versuche die Bildung dieser Krystalle nicht beobachtet. Doch habe ich gesehen, dass beim Schmelzen der Carbaminsulfoessigsäure an den Wänden des Kölbchens sich Spuren von Wasserdampf absetzten. Wahrscheinlich ist es also, dass beim stärkeren Erhitzen ein geringer Theil der Säure nach der Gleichung:

$$NH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CO_2H = CSN\text{-}CH_2\text{-}CO_2H + H_2O$$

zerfällt.

Den Schmelzpunkt der Säure, den Herr Claesson bei 132—134° angiebt, habe ich wiederholt bei 142—143° gefunden. Was schliesslich den Namen dieser Säure betrifft, so ist es richtiger, sie mit Herrn Claesson als Carbaminthioglykolsäure zu bezeichnen. Mit dem Namen Carbaminschwefelessigsäure wollte ich nur andeuten, dass der Carbaminsäurerest mit der Essigsäure durch das Schwefelatom verkettet wird.

Digitized by Google

Ueber die Fäulniss des Elastin und Mucin;

von

Dr. **Gustav Wälchli.**

Die Untersuchungen von Nencki[1]) haben ergeben, dass die Produkte, welche aus dem Eiweiss und dem Glutin entstehen, nicht allein quantitativ, sondern auch qualitativ von einander verschieden sind. So giebt Glutin bei der Fäulniss, ähnlich wie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, kein Tyrosin, sondern nur Leucin und Glycocoll. Ferner wird in diesem Processe aus Glutin weder Indol noch Phenol gebildet. Auch die flüchtigen Fettsäuren sind verschieden; denn während aus dem Glutin fast nur Essigsäure entsteht, liefern Eiweisskörper, wie z. B. Fibrin, Caseïn oder Eiereiweiss, vorwiegend Buttersäure neben Valeriansäure. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, wie Proteïnsubstanzen, die weder zu den Eiweisskörpern par excellence gehören, noch eigentlich leimgebende Stoffe sind, sich bei der pankreatischen Fäulniss verhalten würden. Auf Vorschlag von Prof. Nencki habe ich darauf bezügliche Versuche mit Elastin und Mucin angestellt, und werde im Folgenden die erhaltenen Resultate mittheilen. Vorausschicken will ich noch, dass die Methode der Untersuchung der Fäulnissprodukte ziemlich die gleiche war, wie sie Nencki in seinen Untersuchungen angewandt hat.

Elastin.

Die elastischen Fasern, welche fast in allen Bindegeweben vorkommen, und die an einzelnen Orten, so na-

---

1) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.

Digitized by Google

mentlich im Nackenband der grösseren Säugethiere in so grossen Mengen auftreten, dass man auch hier von einem selbständigen elastischen Gewebe spricht, sind namentlich von W. Müller[1]) chemisch untersucht worden. Aus dem elastischen Gewebe wird, nach einer ähnlichen Methode, wie man sie zur Darstellung der Cellulose anwendet, das Elastin bereitet. Frisches, sorgfältig präparirtes Nackenband vom Ochsen wird mit einer Mischung von Alkohol und Aether längere Zeit, und hierauf mindestens einen Tag lang mit Wasser gekocht; dadurch wird das Fett und der grösste Theil des im Nackenbande befindlichen Bindegewebes entfernt. Durch Kochen mit Essigsäure, hierauf mit Wasser, sodann mit Kalilauge, bis das Gewebe zu quellen beginnt, und erneutes Kochen mit schwach essigsaurem Wasser, zur Entfernung des Alkali, wird das Elastin ziemlich rein erhalten. Die letzten Aschenbestandtheile werden durch Behandlung mit kalter concentrirter Salzsäure und nachheriges Auswaschen entfernt. Das so dargestellte Elastin zeigt mikroskopisch noch die wohl erhaltenen elastischen Fasern. Das Elastin ist schwefelfrei und enthält nach W. Müller im Mittel aus 4 gut stimmenden Analysen 55,48 $^0/_0$ C, 7,41 $^0/_0$ H und 16,19 $^0/_0$ N. Hilger[2]) fand im Elastin aus Schlangeneiern 54,68 $^0/_0$ C, 7,24 $^0/_0$ H und 16,37 $^0/_0$ N.

Ueber die Spaltungsprodukte des Elastins beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure sind die Angaben nicht übereinstimmend. Während Zollikofer[3]) Leucin als das einzige krystallinische Spaltungsprodukt angiebt, erhielten Erlenmayer und Schaeffer[4]) aus dem elastischen Gewebe neben 36—45 $^0/_0$ Leucin noch 0,25 $^0/_0$ Tyrosin. Auch W. Müller (l. c.) giebt an, aus dem Elastin neben Leucin geringe Mengen von Tyrosin erhalten zu haben. In meinen Versuchen habe ich 100 Grm. nach obigem Verfahren be-

---

1) Zeitschrift für rat. Medicin **10,** 180. 1861.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 166.
3) Ann. Chem. Pharm. **82,** 176.
4) Dies. Journ. **80,** 367. 1866.

Digitized by Google

reitetes Elastin mit 4 Liter destillirten Wassers übergossen, mit 5 Grm. frischen und fein zerhackten Ochsenpankreas versetzt und das Ganze in einem geräumigen Wasserbade bei 35—40° lose zugedeckt digerirt. Das verdunstende Wasser wurde durch Nachgiessen möglichst auf constantem Volumen erhalten. Das Elastin ging sehr allmählich nach tagelanger Digestion unter Aufquellen in Lösung. Die anfangs neutrale Reaction wurde erst am 6. Tage alkalisch. Erst nach 15 Tagen löste sich das Elastin bis auf einen geringen Rest, der nach dem Trocknen 7 Grm. wog, auf. Die schwach faulig riechende Flüssigkeit wurde, ohne anzusäuern, aus tubulirter Retorte bis etwa auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens abdestillirt. Das schwach ammoniakalische Destillat wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung abdestillirt und schliesslich auf einer kleinen Schale der Rest des Aethers verdunstet. Es hinterblieb eine geringe Menge Rückstand, der, an der Luft getrocknet, 0,0515 Grm. wog, der aber bei genauerer Untersuchung sich als Fett, offenbar von den 5 Grm. der Drüse herrührend, erwies. Als der Rückstand mit wenig verdünnter Kalilauge aufgenommen und destillirt wurde, erwies sich das Destillat als vollkommen indol- und phenolfrei.

Der Retortenrückstand wurde sodann mit 100 Grm. Aetzbaryt in einem Liter Wasser gelöst, versetzt und von Neuem destillirt. Das in Salzsäure aufgefangene Destillat betrug 910 Ccm., wovon 20 Ccm. bei der Platinsalmiakbestimmung 0,2227 Grm. Platin = 0,0315 Grm. Stickstoff enthielten, was für das Gesammtdestillat 1,433 Grm. Stickstoff = 1,74 NH_3 ergiebt. Aus dem Retortenrückstand wurde der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt und von Neuem destillirt. Eine Probe des Destillates mit den flüchtigen Fettsäuren wurde mit Normalbarytlösung titrirt und der Rest mit Natronlauge neutralisirt und eingedampft. Ich erhielt keine Essigsäure, sondern vorwiegend Valerian- neben wenig Buttersäure. Wurde der Säuregrad auf Valeriansäure bezogen, so erhielt ich im Ganzen 8,15 Grm. Valeriansäure.

Digitized by Google

Der ammoniak- und säurefreie Rückstand auf dem Wasserbade bis zu dickem Syrup verdunstet, sodann mit absolutem Alkohol bis zur bleibenden Trübung vermischt, lieferte Krystalle, die nach 24stündigem Stehen von der Lauge filtrirt, sich als ein Gemisch von Glycocoll und Leucin etwa zu gleichen Theilen erwiesen. Die Gesammtmenge der nicht weiter gereinigten Krystalle betrug 9,4 Grm. Durch fractionirte Krystallisation wurde das Glycocoll vom Leucin getrennt. Das Glycocoll, das an der charakteristischen Krystallform und dem süssen Geschmack erkannt wurde, habe ich zur völligen Sicherheit in das Kupfersalz übergeführt und analysirt.

0,2139 Grm. Glycocollkupfer in offenem Rohre im Platinschiffchen verbrannt, lieferten 0,1711 Grm. CO_2, 0,088 Grm. H_2O und 0,0754 Grm. CuO, oder in Procenten ausgedrückt: 21,29 % C, 28,14 % Cu und 4,04 % H.

Die Formel $(NH_2\,CH_2\text{-}CO_2)_2\,Cu + H_2O$ verlangt:

20,91 % C
4,35 „ H
27,67 „ Cu.

Die vom Glycocoll und Leucin filtrirte Mutterlauge gab keine Krystallisation mehr. Auf dem Wasserbade eingetrocknet, hinterblieb sie als eine zähe, Faden ziehende, leimähnliche Masse zurück, welche mit Natronlauge und Kupferlösung die, für die Peptone charakteristische, schön rothe Biuretreaction gab.

Es ergaben demnach 93 Grm. Elastin, die in der 14tägigen Fäulniss gelöst wurden, 1,74 Grm. Ammoniak, 8,15 Grm. Valeriansäure, 9,4 Grm. Glycocoll + Leucin, ausserdem Kohlensäure, die das nicht an Valeriansäure gebundene Ammoniak sättigte, und als Hauptmasse die syrupige, peptonartige Materie. Die durch Fäulniss aus dem Elastin gebildeten Substanzen, so wie das Fehlen irgend eines aromatischen Spaltungsproduktes charakterisiren das Elastin als eine dem Glutin verwandte Substanz, die man daher mit Recht zu einer gemeinschaftlichen Gruppe, nämlich den Proteïnsubstanzen des Bindegewebes gehörig, auffassen kann.

Digitized by Google

Mucin.

Das embryonale Bindegewebe, auch Schleimgewebe genannt, zeichnet sich durch einen Reichthum an Mucin aus. Die Kittsubstanz des Bindegewebes giebt Mucin und ist das letztere ein Absonderungsprodukt der sämmtlichen Schleimdrüsen. Die Elementaranalysen des Mucins zeigen, namentlich im Stickstoffgehalte, bedeutende Abweichungen von der Zusammensetzung des Albumins. Allerdings stimmen die von verschiedenen Autoren erhaltenen Zahlen wenig überein, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht[1]):

1.		2.		3.		4.	
C	50,6	C	52,2	C	48,9	C	48,8
H	60,6	H	7,2	H	6,8	H	6,9
N	10,6	N	11,9	N	8,5	N	8,8

1. aus menschlicher schleimhaltiger Flüssigkeit (Scheerer).
2. aus Submaxillardrüse (Obolensky).
3. aus Weinbergschnecken (Eichwald).
4. aus der schlauchförmigen Lederhaut von Holothurien (Hilger).

Die Differenzen der erhaltenen Zahlen können davon herrühren, dass die Mucine verschiedenen Ursprungs nicht identisch sind, oder, wahrscheinlicher ist, dass die stickstoffreicheren Präparate nicht hinreichend von Eiweiss befreit wurden. Ich habe das Mucin aus den Weinbergschnecken (Helix pomatia) bereitet und zwar auf folgende Weise: Mit einem Hammer wurde das Gehäuse zerschlagen und das Thier in kleine Stücke zerschnitten. Es quillt dabei eine schleimige, bläulich opalisirende Flüssigkeit hervor, die jedoch keine Mucinreaction giebt. Die zerschnittenen Schnecken wurden mit Glaspulver fein zerrieben, die breiige Masse auf Filzfilter gebracht und mit siedend heissem Wasser übergossen. Das gelblich opalisirende Filtrat mit starker überschüssiger Essigsäure ver-

---

1) Eichwald, Beiträge zur Chemie der gewebebildenden Substanzen, Berlin 1873, S. 178.

setzt, giebt reichlich einen weissen, flockigen Niederschlag von Mucin. Das Auswaschen des Filters mit siedendem Wasser wurde so lange fortgesetzt, bis Essigsäure im Filtrate nur eine geringe Trübung erzeugte. Nachdem sich das Mucin am Boden des Gefässes abgesetzt hatte, wurde decantirt, der Mucinniederschlag auf ein Filter gebracht und auf Fliesspapier getrocknet. Sobald sich derselbe vom Papier gut abheben liess, wurde er in Flaschen vertheilt und zur Entfernung der Essigsäure und des Fettes mehrfach mit Aether geschüttelt, schliesslich an der Luft getrocknet. So stellte das Mucin eine schwärzliche, zähe Masse dar. 223 Grm. des lufttrocknen Mucins, entsprechend 163 Grm. bei 120° getrockneter Substanz, wurden in einem Topfe mit 4 Litern destillirten Wassers übergossen, mit 5 Grm. Ochsenpankreas versetzt und auf dem Wasserbade bei 35—40° digerirt. Am 9. Tage hatte sich das Mucin fast vollständig gelöst, so dass der nicht gelöste Mucinrückstand nach dem Trocknen nur 6,8 Grm. wog. Die stark faulig riechende Flüssigkeit wurde nunmehr der Destillation unterworfen. Da eine Probe des Destillates mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure keine Indolreaction zeigte, so wurde das Gesammtdestillat mit Natronlauge gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb in geringer Menge ein Oel, das auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch erstarrte, und das weniger den Indolgeruch, als eigentlich den sehr widrigen Geruch nach jener öligen Substanz gab, welche Herr Dr. Brieger im hiesigen Laboratorium aus Hundeexcrementen und stinkenden pathologischen Flüssigkeiten isolirte. Das ganze Oel wurde mit Wasser ausgekocht, wobei nur ein geringer Theil in Lösung ging. Das Filtrat, welches beim Erkalten stark milchig wurde, setzte nach einigen Stunden krystallinische Blättchen ab, die sich als Indol erwiesen. Das Filtrat vom auskrystallisirten Indol wurde mit etwas Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, und so lange aus einer kleinen Retorte destillirt, bis im Destillate Indol nachweisbar war. Hierauf wurde der Retortenrückstand mit verdünnter Schwefelsäure

Digitized by Google

übersättigt und von Neuem destillirt. Die übergehende Flüssigkeit roch nach Phenol und gab mit Bromwasser eine weisse, krystallinische Masse von Tribromphenol. Bei der Fäulniss des Mucins entsteht demnach sowohl Indol, als Phenol. Die Hauptmasse der flüchtigen Substanzen bildete dieser eigenthümlich riechende ölige Körper, der aber zur weiteren Untersuchung wenig geeignet war. Die weitere Verarbeitung der Mucinflüssigkeit geschah genau nach dem gleichen Procedere wie beim Elastin. Die Menge des Barytdestillats betrug 1520 Ccm. In 20 Ccm. derselben fand ich bei der Platinsalmiakbestimmung 0,1880 Grm. Pt = 2,87 Grm. N, in 1520 Ccm. Flüssigkeit = 3,4 Grm. NH_3. Die flüchtigen Fettsäuren aus dem Mucin bestanden fast nur aus Buttersäure. Wird der Säuregrad auf letztere bezogen, so erhielt ich 12,3 Grm. Buttersäure. Der säure- und ammoniakfreie Rückstand enthielt eine nicht krystallisirende, süss schmeckende, Fehling'sche Lösung kräftig reducirende Substanz, die kohlensaures Kupfer und kohlensaures Barium zersetzte, anscheinend damit amorphe, durch Alkohol fällbare Salze bildend. Ich erhielt daher bei der Fäulniss jedenfalls den gleichen zuckerartigen Körper, auf dessen Abspaltung aus dem Mucin zuerst Eichwald aufmerksam machte. Leider ist mir durch einen Unglücksfall das ganze Material verloren gegangen. Die ganze vom Mucin erhaltene Flüssigkeit, die ich in einer Hartglasschaale stehen hatte, fand ich am folgenden Morgen nicht mehr, indem die Schaale in tausend kleine Splitter zersprungen war und so das Resultat einer mehrwöchentlichen Arbeit vernichtet wurde. Immerhin bestätigen die auf dem Wege der Fäulniss erhaltenen Resultate ebenfalls die Ansicht, dass das Mucin ein Paarling von Eiweiss mit einem zuckerartigen Körper ist.

Im Anschlusse hieran möchte ich noch eine, die Indoldarstellung aus der Pankreasfäulniss betreffende Bemerkung hinzufügen. Baeyer und Caro[1]) machten die Beobachtung, dass Indol und Pikrinsäure beide in Benzol

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1263.

Digitized by Google

gelöst eine schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung des Indols geben, aus welcher Verbindung dann das Indol durch Destillation mit Ammoniak isolirt werden kann. Prof. Nencki theilte mir mit, dass auch aus den Destillaten von Eiweissfäulniss das Indol durch Pikrinsäure gefällt werden kann, nur müssen die Destillate vorher stark mit Salzsäure angesäuert werden. Da durch diese Methode der Indolbereitung aus der Fäulniss sich die Extraction mit Aether umgehen liesse, habe ich auf seinen Wunsch folgende Versuche angestellt.

784,8 Grm. Ochsenpankreas herauspräparirt und fein zerhackt wurden 6 Mal 24 Stunden bei 35—40° mit 5 Litern Wasser digerirt, sodann die Flüssigkeit ohne vorheriges Ansäuern destillirt. Das Destillat wurde nun mit concentrirter Pikrinsäure versetzt, nachdem es vorher mit HCl stark angesäuert war. Das abgeschiedene und bis zum constanten Gewichte über Schwefelsäure getrocknete pikrinsaure Indol wog 0,519 Grm. In einem zweiten Versuch nahm ich 1072,5 Grm. gereinigtes Pankreas und verfuhr genau wie oben, nur mit der Modification, dass die gefaulte Masse vor dem Destilliren mit Essigsäure angesäuert wurde. Ich erhielt so 0,4252 Grm. der Indolpikrinsäureverbindung. In allen Fällen ist die Ausfällung keine vollständige, da die Filtrate noch stark nach Indol rochen; auch erhält man bei der Destillation der Pikrinsäureverbindung mit wässrigem Ammoniak verhältnissmässig nur wenig Indol, so dass die frühere Methode, Extraction mit Aether, was die Ausbeute anbetrifft, vortheilhafter ist.

Nencki's physiologisch-chemisches Laboratorium
in Bern.

Ueber die Zersetzung des Blutes durch Bacillus subtilis;

von

Dr. Constantin Kaufmann.

Die Untersuchungen von Prof. Nencki über die Zersetzung der Eiweiss-Stoffe und des Glutins bei der Digestion mit Pankreas haben gezeigt, dass die normale Darmverdauung zum guten Theil Fäulniss ist, d. h. Zersetzung der Nahrungsstoffe im Darme durch die mit der Nahrung aufgenommenen, Fäulniss bewirkenden Organismen. Seither hat Dr. Brieger alle die Spaltungsprodukte der Eiweisskörper, die man bei der Fäulniss der letzteren erhält, zum Theil aus dem Dünndarm-Inhalt, namentlich aber aus den menschlichen Excrementen isolirt, wodurch es festgestellt ist, dass die Fäulniss im Verdauungsrohr des Menschen und der Thiere ein normaler Prozess ist und es sind auch bereits bestimmte Anhaltspunkte gegeben, so namentlich in der Menge des gebildeten Phenols und Indols, um den Grad der Intensität der Darmfäulniss annähernd schätzen zu können. Hauptsächlich wohl von dem Darmrohr aus verbreiten sich die Keime dieser Fäulniss-Organismen in die sämmtlichen Gewebe des Thierkörpers, wie diess namentlich aus den Untersuchungen von Béchamp[1]) und Tiegel[2]) hervorgeht. Für diese Art ihrer Verbreitung spricht auch der Umstand, dass die dem Darmrohr zunächst liegenden und mit ihm durch ihre Ausführungsgänge communicirenden Drüsen, nämlich die Leber und das Pankreas der Hauptsitz der Keime der Fäulnissorganismen sind. Sehr nahe liegt nun die Frage, warum, trotzdem die Keime der Fäulnissfermente in allen Geweben des

---

1) des Mikrozymas etc. p. J. Béchamp. Paris 1875.
2) Virchow's Archiv **60**, 453.

Digitized by Google

Thierkörpers vorkommen, ihre Wirksamkeit nur auf den Inhalt des Darmrohres beschränkt ist.

Schon morphologisch sind hier Unterschiede bemerkbar. Während im Darmrohr die verschiedensten Formen der Spaltpilze, wie Coccen, Streptococcen, Stäbchen, Köpfchenbacterien etc. stets vorkommen, finden sich nach Prof. Nencki[1]) im Pankreas soeben getödteter Thiere nur die isolirten Coccos von 1—3 Mikrometer Durchmesser und nirgendwo ist in den Geweben gesunder Thiere ein Zeichen putrider Zersetzung bemerkbar. In seiner kürzlich erschienenen Arbeit beantwortet Nägeli[2]) die obige Frage in folgender Weise [S. 41]: „Es besteht im menschlichen Körper immer ein Kampf zwischen den eingedrungenen Spaltpilzen und den Lebenskräften. Nur in Höhlungen, Flüssigkeiten und festen Massen, wo die Lebenskräfte unwirksam sind, wie im Darmkanal, ferner in abgestorbenen und krankhaft stark afficirten Theilen können die Spaltpilze, weil eine Concurrenz nicht besteht, sich jederzeit entsprechend den gegebenen Ernährungsverhältnissen vermehren, und man findet sie dem entsprechend in grösserer oder geringerer Menge. In allen übrigen Theilen kommt es auf die Stärke der Concurrenten an, somit vorzüglich auf die grössere oder geringere Widerstandsfähigkeit des menschlichen Organismus.“ Wenn auch die Erklärung Nägeli's in dieser Allgemeinheit richtig ist, so sind wir mit dem Worte „Lebenskräfte“ dem Verständniss nicht näher gerückt. Eine Lebenskraft gibt es nicht. Es gibt bestimmte physikalische und chemische Prozesse in den Zellen des Thierkörpers, deren Resultante das Leben ist. Erst mit der Auffindung der physikalischen oder chemischen Ursachen hiefür wird eine hinreichende Aufklärung gegeben.

Vor Kurzem erschien eine Arbeit von Grossmann und Mayerhausen über das Leben der Bacterien in

---

[1]) Nencki: über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses. Bern 1876 (Festschrift).

[2]) Die niederen Pilze in ihren Beziehungen zu den Infectionskrankheiten und der Gesundheitspflege. München 1877.

Digitized by Google

Gasen[1]). Ein sehr bemerkenswerthes Resultat dieser Untersuchungen ist das differente Verhalten der Bacterien dem Sauerstoff und Ozon gegenüber. Während der Lebensprozess der Bacterien im Sauerstoff-Gase nach jeder Richtung hin erhöht wird (beschleunigte Bewegung und rapide Formveränderung), ist die Wirkung des Ozons eine gerade entgegengesetzte. Ozon tödtet die Bacterien in jedem Stadium ihrer Entwickelung in sehr kurzer Zeit und fast momentan, sobald das Gas in hinreichender Concentration auf diese Organismen einwirken kann.

Die physiologische Chemie weist manche Thatsache auf, wonach die grösste Aehnlichkeit zwischen den Oxydationen organischer Verbindungen mittelst Ozon und solcher im Thierkörper besteht. So fand v. Gorup-Besanez[2]) gelegentlich seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen, dass Harnsäure durch Ozon zu Allantoin und Harnstoff oxydirt wird. Andrerseits bestätigte neuerdings Salkowski[3]) die ältere Angabe, dass Thiere mit Harnsäure gefüttert, dafür Allantoin und Harnstoff ausscheiden. Als analoge Thatsache ist ferner anzuführen, dass Nencki[4]) durch Oxydation von Indol mit Ozon Indigblau erhalten hat. Bekanntlich geht aber Indol dem Thierkörper zugeführt, als die Indigblau bildende Substanz in den Harn über. Wenn auch die Angabe Alexander Schmidt's[5]), dass die rothen Blutkörperchen den Sauerstoff ozonisiren, durch die Arbeit von Nasse[6]) und die spätern von Pflüger[7]) und Hoppe Seyler[8]) unwahrscheinlich geworden, so ist doch die oben erwähnte und thatsächlich erwiesene Analogie in Bezug auf die Oxydationen im Thierkörper und durch Ozon auf-

1) Pflüger's Archiv **15**, 245.
2) Ann. Chem. Pharm. **110**.
3) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 719.
4) Ber. Berl. chem. Ges. **8**, 722.
5) Ueber Ozon im Blute. 1862.
6) Pflüger's Archiv. **3**.
7) Dasselbe **10**, 245.
8) Medic. chem. Untersuchungen. 1866.

Digitized by Google

fallend genug, und der Gedanke lag nahe, das Verhalten der Fäulniss-Fermente im Sauerstoffgas bei Gegenwart rother Blutkörperchen zu prüfen. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich auf Anregung von Hrn. Prof. Nencki folgende Versuche angestellt.

Frisch aus der Ader gelassenes, meistens Kaninchen-Blut, wurde defibrinirt und davon einige Tropfen in eine feuchte capillare Kammer[1]) wie sie die Fig. a und b zeigt, eingesogen, sodann eine ungefähr gleiche Menge Bacterien-Lösung mit dem Blute in der Kammer gehörig vermischt, und um das Präparat genügend durchsichtig zu haben, soviel Flüssigkeit aus der Kammer wieder entfernt, dass nur der capillare Raum letzterer und seine nächste Umgebung davon eingenommen war. Durch diese Kammer wurde jetzt beständig Sauerstoff geleitet, der zuvor durch Kalilauge und Schwefelsäure gereinigt worden. Die mikroskopische Beobachtung wurde mit dem Leitz'schen Ocular III. Obj. IX. Immersions-System, Vergrösserung 1050 gemacht. Das Arrangement des Versuches hatte also zum Zwecke, einmal den Blutkörperchen beständig in reichlicher Menge Sauerstoff zuzuführen und sodann Blutkörperchen und Bacterien zu gleicher Zeit beobachten zu können.

Fig. a.

Fig. b.

Was die Bacterien selbst betrifft, so studirte ich besonders das Verhalten der Stäbchen-Form derselben, der

[1]) In seinem kürzlich erschienenen Werke über das Bier: Paris 1876, S. 153 bemerkt Pasteur, dass er zuerst an Geissler die Form dieser Kammer für mikroskopische Beobachtung angegeben habe. Sie sind in Deutschland unter dem Namen: feuchte Kammer nach Recklinghausen bekannt.

Digitized by Google

Bacillen (Bacillus subtilis, Cohn), die ich allerdings nicht bei allen Versuchen rein anwenden konnte. Ich bestimmte mich deswegen zu dieser Form, weil bei ihr besonders deutlich die Eigen-Bewegung von der Molekular-Bewegung unterschieden werden kann, was ja bei den Coccen meist so schwer hält.

Um mir vor Allem Gewissheit zu verschaffen, ob die Anordnung der Versuche in Wirklichkeit ihrem Zwecke entspreche, leitete ich zunächst den Sauerstoff-Strom durch eine in die feuchte Kammer gebrachte Bacterien-Lösung, die von faulendem Blute gewonnen war und fast einzig aus sehr schönen, lebhaft sich bewegenden Bacillen und nur ganz wenigen Coccen bestand. Zunächst schien die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Bacillen ohne Einfluss zu sein. Nach zweistündiger Durchleitung des Gases aber wurde ihre Bewegung lebhafter, und blieb es nun während 3 Tagen, wo ich die Bacillen noch immer ziemlich beweglich fand, zugleich aber eine bedeutende Vermehrung und Zerfall in kleinere Individuen constatirte.

Dieser vorläufige Versuch bestätigt demnach die Resultate von Grossmann und Mayerhausen[1]) bezüglich der Einwirkung des Sauerstoffs auf die Bacterien vollkommen, obgleich ihre Versuche in etwas anderer Weise (mittelst der Engelmann'schen Gaskammer) angestellt worden. Auch ich habe die beschleunigte Bewegung und die numerische Vermehrung der Formen durch Theilung im Sauerstoffgase constatiren können.

I. Versuch mit Froschblut.

Den 18. September Morgens 11 Uhr wird in die Recklinghausen'sche Kammer defibrinirtes Blut von einem soeben decapitirten Frosche gebracht und damit gemischt ein gleiches Volumen einer Flüssigkeit von einer dreitägigen Pankreas-Digestion bei Luftzutritt, welche

---

[1]) l. c. S. 259.

neben Mono-, Diplo- und Streptococcus ungefähr ebensoviel Bacillen und zwar kleinere und grössere enthielt. Besonders lebhaft bewegen sich die Bacillen, sie schiessen beständig durch das Gesichtsfeld. Nunmehr wird Sauerstoff bei Zimmertemperatur, die während der ganzen Versuchsreihe zwischen 10 und 15° schwankte, durchgeleitet.

Mittags 12 Uhr findet sich noch keine Veränderung: Die Form der Blutkörperchen ist ganz gut erhalten, die Bacillen bewegen sich ebenso wie zu Anfang des Versuches.

Nachmittags 2 Uhr: Als auffälligstes ist zu constatiren, dass die Bacillen ihre Eigenbewegung verloren haben und einzig noch Molekular-Bewegung zeigen. Die Blutkörperchen sind unverändert.

Nachmittags 4 Uhr: Status idem.

Stündlich wurde nachgesehen, aber bis Abends 9 Uhr keine weitere Veränderung mehr constatirt.

Der Sauerstoff-Strom wurde ununterbrochen bis 23. September durchgeleitet, wo dann Morgens 10 Uhr folgender Status notirt wurde: Bacillen ganz unbeweglich, Blutkörperchen in ihrer äussern Form vollkommen unverändert, hie und da erscheint der Kern leicht granulirt.

Die beiden Enden der feuchten Kammer werden jetzt zugeschmolzen und das Präparat bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt.

September 26: Viele Blutkörperchen zeigen die runde Form, der Kern ist sehr häufig granulirt, Streifen oder buckelförmige Fortsätze fehlen ganz. — Die kleinern Bacillen sind etwas vermehrt, doch unbeweglich.

September 28: Die Blutkörperchen sind zum Theil rund, zum Theil noch oval; viele derselben sind aber vollständig entfärbt und zeigen das Stroma nebst deutlich granulirtem Kern. Die Bacterien haben sich reichlich vermehrt, es finden sich Coccen und kleinere Bacillen in lebhafter Bewegung. — Die spektroskopische Untersuchung der Flüssigkeit ergibt einen breiten diffusen Streifen an der Stelle der beiden Oxyhämoglobin-Streifen.

Oktober 1: Die Bacterien sind in lebhaftester Bewegung, sowohl die Coccen wie die Bacillen. Von Blutkörperchen

Digitized by Google

ist der grösste Theil verschwunden, der Rest weist sowohl entfärbte als noch normal gefärbte, ovale wie rundliche Kügelchen, meist mit deutlich granulirtem Kerne auf.

II. Versuche mit Kaninchenblut.

1. Versuch.

September 28. Morgens 10 Uhr wird in der feuchten Kammer unmittelbar zuvor aus der Vena jugularis eines Kaninchens entleertes und defibrinirtes Blut mit einer Bacterien-Lösung von seit 11 Tagen faulendem Blut, die aus ganz unbeweglichen, meist sehr langen Bacillen und ebenfalls unbeweglichen Coccen besteht, gemischt und dann continuirlich Sauerstoff durchgeleitet.

Mittags 12 Uhr: Blutkörperchen unverändert, Bacterien wie zu Anfang des Versuches ganz unbeweglich.

September 29. Morgens 10 Uhr: Von den Blutkörperchen sind einzelne leicht zackig, zeigen sonst keine Veränderungen. Mikroorganismen unbeweglich.

Oktober 1. Morgens 10 Uhr: Unterbrechung des Versuches, da keine weitern Veränderungen eingetreten. Von den Blutkörperchen zeigen einzelne die Maulbeerform, andere sind noch ganz unverändert. Bacterien ganz unbeweglich.

2. Versuch.

Oktober 3. Mittags 12 Uhr: Auf gleiche Weise wie im vorigen Versuche wird frisches defibrinirtes Kaninchen-Blut in die feuchte Kammer gebracht und damit seit 10 Tagen faulendes Ochsenblut vermischt. In letzterem finden sich sehr lebhaft bewegliche Bacterien und zwar fast einzig sehr lange schöne Bacillen, in ganz geringer Zahl noch kleinste Coccen.

Nachmittags 2 Uhr: Keine besondern Veränderungen, Beweglichkeit der Bacillen ziemlich gleich wie anfangs.

Nachmittags 4 Uhr: Die Blutkörperchen zeigen gar keine Veränderung, die Bacillen sind hingegen vollkommen unbeweglich, zeigen nur leicht vibrirende Molekular-Bewegung.

Digitized by Google

Oktober 4. Nachmittags 2 Uhr: Status idem. Die feuchte Kammer wird jetzt an beiden Enden zugeschmolzen und bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt.

Oktober 6. Morgens 10 Uhr: Von den Blutkörperchen sind nur noch wenige vorhanden, die Flüssigkeit ist gleichmässig gelbgrünlich gefärbt, offenbar von in Lösung übergegangenem Haemoglobin. Die langen Bacillen sind ganz verschwunden, dafür finden sich kleinere Stäbchen und nicht sehr reichliche Coccen, wenig beweglich.

Der Versuch wird unterbrochen.

3. Versuch.

Oktober 9. Morgens 10 Uhr: Aus der Arteria femoralis eines Kaninchens soeben entnommenes und defibrinirtes Blut wird mit seit 24. September aufgestelltem faulendem Ochsenblut in der feuchten Kammer vermischt. Die Mikroorganismen sind fast ausschliesslich sehr lange, lebhaft sich bewegende Bacillen nebst vereinzelten Coccen.

Mittags 12 Uhr: Nach zweistündiger Durchleitung des Sauerstoffs sind die Blutkörperchen unverändert, die Bacillen lebhaft beweglich.

Nachmittags 2 und 4 Uhr: Status idem.

Abends 6 Uhr: Die Bacillen sind viel weniger beweglich: Während man sie anfangs in lebhaftester Weise das Gesichtsfeld durchschiessen sah, dauert es jetzt stets einige Zeit, bis ein einzelnes Individuum aus dem Gesichtsfeld verschwindet.

Abends 9 Uhr zeigen einige Blutkörperchen exquisite Maulbeerform. Die Bacillen sind ganz unbeweglich.

Den folgenden Tag finde ich leider das Präparat vertrocknet.

4. Versuch.

Oktober 10. Abends 5 Uhr wird ebenfalls aus der Arteria femoralis eines Kaninchens entnommenes und defibrinirtes Blut mit einer lebhaft sich bewegende Bacillen enthaltenden Faulflüssigkeit in der feuchten Kammer gemischt und Sauerstoff durchgeleitet.

Digitized by Google

Abends 8 Uhr ist das Präparat noch ganz unverändert.

Oktober 11. Morgens 10 Uhr: Vollkommener Stillstand aller Bacillen. Blutkörperchen meist intakt, nur wenige zeigen die Maulbeerform.

Der Sauerstoff-Strom wird unterbrochen und die beiden Enden der feuchten Kammer werden zugeschmolzen.

Oktober 16. Morgens 10 Uhr: Die meisten Blutkörperchen haben die Maulbeerform, daneben sind aber noch ganz unveränderte zu sehen. Bacillen in ihrer Form nicht verändert, doch ganz unbeweglich.

Oktober 22. Mittags 12 Uhr: Von Mikroorganismen finden sich schwach bewegliche Coccen und kleinste Bacillen. Keine Blutkörperchen mehr sichtbar. Flüssigkeit noch gleichmässig gelbröthlich, offenbar von dem in Lösung übergegangenen Haemoglobin, enthält nur reichlich Detritus-Massen.

Bei der spektroskopischen Untersuchung liefert die Flüssigkeit noch deutlich das Haemaglobin-Spectrum.

Ich hätte noch mehr dieser Versuche wiederholt, doch schien mir dies unnöthig, da der Befund in den angestellten constant der gleiche war.

Uebersehen wir nun diese Versuche, so ist ein Resultat derselben unmittelbar in die Augen springend, dass nämlich die anfangs meist sehr beweglichen Bacillen nach kürzerer oder längerer Zeit vollkommen unbeweglich geworden. Bei Anwesenheit der Blutkörperchen wirkt demnach der Sauerstoff nicht mehr als Excitans auf die Bacillen, sondern im Gegentheil ganz analog dem Ozon, er bedingt völligen Stillstand derselben. Allerdings erfolgte die Wirkung nicht mit der Schnelligkeit wie bei den Versuchen von Grossmann und Mayerhausen, welche sie mittelst Ozon durchschnittlich zwischen 1—5 Minuten auftreten sahen. Bei dem Versuche mit Froschblut konnte sie erst nach 3 Stunden, beim Kaninchen-Blute nach 4 (II. Vers.), 11 (III. Vers.) und 17 Stunden (IV. Vers.) beobachtet werden. Wird die Sauerstoff-Durchleitung unterbrochen, so tritt, wie meine Versuche zeigen, die Fäulniss constant ein.

Digitized by Google

Was das Verhalten der Blutkörperchen betrifft, so ist bei dem Versuche mit Froschblut, den ich während zwei Wochen beobachten konnte, geradezu auffällig, wie lange sich die Blutkörperchen unverändert erhalten haben. Nach den Angaben von Fuchs[1]) kommt es bei den Froschblutkörperchen, wenn man einen Tropfen Blut unter gewöhnlichen Bedingungen unter das Mikroskop bringt, schon in den ersten Stunden zur Vacuolen-Bildung, dann zur Abschnürung grüner Kugeln, hernach im Sommer schon nach 3 Stunden, im Winter dagegen erst nach 3—6 Tagen zu dem Auftreten von schmalen hellen Linien auf den Blutkörperchen; nachher erst folgt der Austritt des Kernes und das Blutkörperchen wird in einen grünlichen Tropfen verwandelt. Der Kern selbst zeigt zur Zeit, wo die hellen Streifen auf den Blutkörperchen sichtbar werden, ein fleckiges, nachher ein grob- oder feinkörniges Aussehen, später wird er zu einer wachsartig glänzenden Kugel und tritt dann aus dem Blutkörperchen aus. Bei meinem Versuche konnte ich während der 5 Tage, wo der Sauerstoff-Strom ununterbrochen durchgeleitet worden, gar keine Veränderungen an den Blutkörperchen constatiren. Erst am 6. Tage fand ich zuweilen leicht granulirten Kern, sonst keine Veränderungen und 2 Tage später erschienen zahlreiche Blutkörperchen völlig entfärbt und zeigten das Stroma. Allerdings habe ich von dem Zeitpunkte ab, wo der Sauerstoff-Strom unterbrochen wurde, die Beobachtungen nicht häufig genug gemacht, um Genaueres über die fernern Veränderungen der Blutkörperchen angeben zu können. Es genügte mir eben vor Allem den Mangel jeglicher Veränderung während der 5 Tage, wo der Sauerstoff-Strom durchgeleitet worden, zu constatiren.

Aus den Versuchen mit Kaninchen-Blut geht soviel sicher hervor, dass die dort angegebenen Veränderungen der rothen Blutkörperchen jedenfalls nicht rascher, vielmehr noch langsamer aufgetreten sind, als man sie

---

[1]) Virchow's Archiv 71, Heft 1.

Digitized by Google

beobachtet, wenn man einen Tropfen Blut in gewöhnlicher Weise unter das Mikroskop bringt.

Ich muss mir allerdings gestehen, dass meine Versuche nicht ganz darnach angethan sind, dass deren Resultat unmittelbar auf den lebenden Organismus übertragen werden könnte. Wir haben es mit defibrinirtem Blute zu thun, die Versuche wurden bei der jeweiligen Zimmertemperatur und nicht bei Körpertemperatur angestellt, die Respiration und Circulation des Blutes im lebendigen Körper konnten hier nicht nachgeahmt werden, kurz, es lässt sich bei weitem nicht an die Verhältnisse im Organismus denken. Was ich einzig zu erreichen strebte, war die beständige Zuführung von genügendem Sauerstoff für die Blutkörperchen, und dabei ist denn das Resultat, dass unter dieser Bedingung bei den Bacillen nicht die Wirkung des Sauerstoffs, sondern die gegentheilige des Ozons auftrat, immerhin beachtenswerth, zumal wir ja, wie bereits angeführt, schon Vorgänge im Organismus kennen, die wir mittelst Ozon ausserhalb desselben völlig imitiren können. Es wird durch meine Versuche wahrscheinlich gemacht, dass der Grund, warum im normalen Zustande im Blute gar keine und im pathologisch veränderten so selten Bacterien gefunden werden, in der deletären Wirkung des Blut-Sauerstoffs auf die Bacterien liegt, und es ist dies vielleicht der Grund, warum die Mikroorganismen, deren Keime fast in allen Geweben des gesunden Thierkörpers vorkommen, nicht zu ihrer Entwickelung und Lebensthätigkeit im Blute und den Geweben kommen können.

Wie in den angeführten Versuchen erwähnt, wurden die Blutkörperchen, nachdem kein Sauerstoff mehr durchgeleitet wurde, zerstört und die Bacillen zeigten ihre Beweglichkeit und vermehrten sich von Neuem. Um die Zersetzungsprodukte der Blutkörperchen durch die Bacillen-Fäulniss näher kennen zu lernen, habe ich folgende Versuche angestellt:

Digitized by Google

1. Versuch.

Zwei Liter frisches, defibrinirtes Ochsenblut wurden mit dem zehnfachen Volumen einer Mischung von 1 Vol. gesättigter Kochsalslösung und 9 Vol. Wasser vermischt und sodann 40 Stunden lang stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit haben sich die Blutkörperchen gesenkt, worauf die darüberstehende röthlich gefärbte Flüssigkeit abgegossen und der schlammige Bodensatz aus Blutkörperchen bestehend, mit 5 Liter destillirten Wassers verdünnt, sodann mit 5,0 Grm. frischen Ochsenpankreas versetzt und auf dem Wasserbade bei 40° digerirt wurde. Das verdampfende Wasser wurde während des Versuches durch Nachgiessen von Zeit zu Zeit auf möglichst constantem Volumen erhalten. Schon nach 24 Stunden hatte die Flüssigkeit einen fauligen Geruch angenommen, und an ihrer Oberfläche hatte sich eine dünne rothbraune Kruste abgesetzt. In der Flüssigkeit finden sich keine Blutkörperchen mehr, sie enthält vielmehr nur körnigen Detritus und von Mikroorganismen zahlreiche Zoogloea-Haufen aus feinsten Kügelchen von 0,5—1,5 Mikrom. Durchmesser bestehend. Am folgenden Tage werden die rothbraunen Krusten stärker, die zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet in verdünnter Natronlage oder Ammoniak leicht löslich sind und das Spectrum des Hämatins zeigen. Die gelöste faulende Flüssigkeit zeigt dagegen die charakteristischen beiden Streifen des Oxyhämoglobins. — Noch am 3. Tage nach Beginn des Versuches bestanden die Mikroorganismen aus reichlichen Zoogloea-Haufen und kleinsten Stäbchen von 3—5 Mikrometer Länge und vereinzelten Coccen, die beiden letztern lebhaft beweglich.

Am 5. Versuchstage hingegen constatirte die mikroskopische Untersuchung blos in lebhafter schlangenartiger Bewegung begriffene Bacillen von 10—25 Mikrom. Länge und etwa 2 Mikrom. Dicke. Drei Tage lang waren die Bacillen einzig in der Flüssigkeit vorhanden, stets lebhaft beweglich. Am 10. Versuchstage waren dagegen bereits von Neuem Coccen vorhanden. Die Bacillen fanden sich zum Theil

Digitized by Google

in sehr langen, mehrfach winkelig abgeknickten Exemplaren. Am folgenden Tage bestanden die Mikroorganismen etwa zu gleichen Theilen aus Coccen und Bacillen. Die letztern zeigten keine Eigenbewegung mehr. Von nun ab bis zum 16. Tage, wo der Versuch unterbrochen wurde, war der mikroskopische Befund stets wie der zuletzt beschriebene. An der Oberfläche und den Rändern der Flüssigkeit setzte sich viel Haematin in Krusten ab, hingegen zeigte die Flüssigkeit, spectroskopisch untersucht, noch immer die zwei Absorptionsstreifen des Oxyhaemoglobins.

Trotzdem die Flüssigkeit noch ziemlich eiweisshaltig war, wurde sie nunmehr in einer tubulirten Retorte der Destillation unterworfen. Aus den Destillaten wurde nach der bekannten Methode in verhältnissmässig geringer Menge Indol und gar kein Phenol erhalten. Der Retortenrückstand filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet, gab eine reichliche Krystallisation von Tyrosin und Leucin. Durch fraktionirte Krystallisation wurden die beiden Substanzen von einander getrennt. Das erhaltene Tyrosin, das ich in chemisch reinem Zustande in den Händen hatte, wurde durch alle Reaktionen als solches identificirt. Das Leucin welches geschmacklos war und in Drusen aus concentrischen Nadeln bestehend krystallisirte, wurde, um eine Verwechselung etwa mit Amidovaleriansäure zu vermeiden, analisirt und lieferte folgende Zahlen:

0,1337 Grm. der dreimal aus Wasser umkrystallisirten, schliesslich aus Alkohol gefällten, aschefreien und über SO^4H^2 getrockneten Substanz gaben:

$$CO^2 = 0{,}2681 \text{ Grm.} = 54{,}64\ \%\ C$$
$$H^2O = 0{,}1193 \quad „ \quad = 9{,}91\ \%\ H$$

Die Formel des Leucins aber verlangt:

54,96 % C und
9,92 % H.

In den Laugen waren ausser Peptonen in beträchtlicher Menge flüchtige Fettsäuren an Ammoniak gebunden; sie wurden nicht näher untersucht.

In einem 2. Versuche, wo die Blutkörperchen aus 2 Liter Blut isolirt wurden, habe ich absichtlich kein

Pankreas zugesetzt, um die Zersetzung bei alleinigem Zutritt der in der Laboratoriums-Luft suspendirten Keime studiren zu können.

Schon am folgenden Tage ergibt die mikroskopische Untersuchung, dass die Mikroorganismen reichlich vorhanden sind und zwar besonders in Form von Zoogloea-Massen und kleinsten Stäbchen, die zum Theil wie die Halme auf einem Rasen, so den feinkörnigen Zoogloea-Massen aufsitzen und höchstens leicht flottirende Bewegungen machen, zum Theil aber auch frei in der Flüssigkeit herumschwimmen und dabei ziemlich lebhafte Beweglichkeit zeigen.

In den nächsten Tagen waren die Veränderungen sehr minim, die Blutflüssigkeit hatte gar keinen Geruch, die Mikroorganismen waren sich gleich geblieben, wesswegen, um den Zersetzungsprozess zu beschleunigen, am 8. Tage der Topf, in welchem das Versuchsobjekt sich befand, in ein Wasserbad gebracht, dessen Temperatur beständig auf 35—40^0 erhalten wurde. Nach zwei Tagen hatten sich auf der Oberfläche bereits die auch im vorigen Versuche beobachteten Krusten gebildet, die wie dort nach Auflösung in Natron-Lauge das Spectrum des Haematins zeigten. Geruch der Flüssigkeit ziemlich intensiv nach Indol.

Oktober 19 (11 Tage nach Beginn des Versuches): Während bisher die mikroskopische Untersuchung auf Mikroorganismen noch immer Zoogloea-Massen nebst kleinsten Stäbchen ergeben hatte, finden sich dagegen heute sehr reichliche, lebhaft sich bewegende Bacillen, daneben fast keine Coccen. Am folgenden Tage waren die Bacillen noch viel reichlicher, sehr lang und dick, lebhaft schlängelnde Bewegungen zeigend. Die Coccen fehlen vollständig.

Schon nach 2 Tagen sind die Bacillen wieder viel spärlicher, zudem auffällig dünn und kurz. Daneben aber finden sich reichliche Coccen meist in einfacher runder oder längsovaler Form.

Der Versuch wurde am 6. November, also nach

Digitized by Google

29 Tagen unterbrochen, da jetzt das Haemaglobin-Spectrum der Flüssigkeit so ziemlich die gleiche Intensität zeigte wie im vorigen Versuche zur Zeit der Destillation. Auch die übrigen Verhältnisse waren ganz analog den im 1. Versuche beschriebenen, weshalb ich sie hier nicht mehr besonders anführe.

Unter den Fäulnissprodukten erhielt ich, wie im vorigen Versuche, wenig Indol, kein Phenol, dagegen viel Leucin und 4,6 Grm. reines Tyrosin, ausserdem Peptone, flüchtige Fettsäuren und Ammoniak.

Auffallend in diesen beiden Versuchen ist die grosse Resistenz des Haemoglobins, das auch nach monatlicher Fäulniss an der Luft bei 40° zum Theil unverändert blieb. Bemerkenswerth ist ferner, dass nach so langer Fäulniss noch Tyrosin und zwar in reichlichen Mengen erhalten wurde. Aus allen bis jetzt untersuchten Eiweisskörpern, die bei ihrer Hydratation Tyrosin liefern, wurde nach so langer Fäulniss nicht mehr Tyrosin, sondern nur Phenol erhalten. Auch dieser Umstand spricht für einen sehr langsamen Verlauf der Fäulnis und der Grund hiefür ist jedenfalls in den Bestandtheilen der Blutkörperchen zu suchen.

Folgender Versuch, wo ich nicht Blutkörperchen, sondern Blut verfaulen liess, spricht auch für diese Annahme.

3. Versuch.

September 24. Nachmittags 3 Uhr werden etwa 3 Liter frischen defibrinirten Ochsenblutes bei gewöhnlicher Temperatur aufgestellt und dazu 5,0 Grm. frischen Ochsen-Pankreas gebracht. Das Gefäss wurde mit einem lose schliessenden Deckel zugedeckt, der Staub und ähnliche Verunreinigungen von der Flüssigkeit abhalten sollte.

September 25. Schon leichter Fäulniss-Geruch, sonst keine besondern Veränderungen, als dass auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelbraune, dickliche Schicht sich findet. Die mikroskopische Untersuchung constatirt zunächst, dass die Blutkörperchen noch wenig verändert

Digitized by Google

sind. Von Mikroorganismen finden sich besonders reichlich kleinste Kügelchen, meist in Torula-Form angeordnet, dann sehr kleine lebhaft sich bewegende Stäbchen und endlich sehr zahlreiche feinkörnige Zoogloea-Massen.

September 26. Keine wesentlichen Veränderungen.

September 27. Nur spärliche Blutkörperchen, meist die Maulbeerform darbietend, sind noch vorhanden. Etwa zur Hälfte finden sich im Gesichtsfelde des Mikroskopes Coccen in einfacher Form und Diplococcus: nebstdem aber sind reichliche Bacillen zu constatiren und zwar sowohl ganz kleine und dünne etwa 1,7 Mikrom. lang als auch schon bis 8 Mikrom. lange, die theils vereinzelt vorkommen, theils Reihen darzustellen scheinen, indem sie mehrfach winkelig abgeknickt erscheinen. — Der Geruch der Flüssigkeit ist ein deutlich ammoniakalischer.

September 29. Blutkörperchen sind keine mehr zu finden. Die Bacillen haben sich beträchtlich vermehrt, sind dabei meist sehr lang und relativ dick (8—10 Mikrom. lang und 0,8—1 Mikrom. breit); sie zeigen lebhaft schlängelnde Bewegung. Coccen sind noch etwa zu einem Viertheil im Gesichtsfelde sichtbar, meist in einfacher Form. — Der Geruch der Flüssigkeit ist ein sehr intensiver, erinnert an Indol.

Bis zum 7. November wurde das Blut sich selbst überlassen, dabei allerdings täglich wegen event. Veränderungen nachgesehen, besonders auch bezüglich der Mikroorganismen. Mikroskopisch waren die Veränderungen während der langen Zeit minim. Der Geruch bestand in nahezu gleicher Intensität fort. Eigenthümliche Veränderungen aber zeigten die Mikroorganismen: Der oben notirte Befund vom 29. September wurde die folgenden Tage dadurch modificirt, dass die Coccen immer spärlicher wurden, die Bacillen dagegen continuirliche Zunahme zeigten bis zum 5. Oktober, wo die Bacillen einzig in der Flüssigkeit zu finden waren, meist in den schon oben angegebenen Grössen alle lebhaft schlängelnde Bewegungen darbietend. Von da ab jedoch kamen succesive wieder mehr Coccen zum Vorschein, die Bacillen dagegen wurden

Digitized by Google

kleiner, besonders auffällig dünn und waren etwas weniger beweglich. Am 16. Oktober konnte ich wieder zu gleichen Theilen meist einfache Coccen und dann Streptococcus finden mit relativ kleinen und dünnen Stäbchen, alle ziemlich lebhaft beweglich.

Am 7. November, wo die Flüssigkeit destillirt werden sollte, wurde sie nochmals genau untersucht. Sie war intensiv braunschwarz gefärbt, theilte sich in eine ganz dünne Deckschicht, die in kleinen häutigen Fetzen sich abheben liess, in die eigentliche Flüssigkeit und in einen reichlichen schlammigen Bodensatz von gleicher Farbe wie die Flüssigkeit. Der Geruch war ein intensiver, erinnerte an den normaler Faeces. Das Spectrum der Flüssigkeit ergab noch deutlich die beiden charakteristischen Haemoglobin-Streifen. Die mikroskopische Untersuchung constatirte blos Detritus-Massen, keine Krystalle. Die Fäulniss-Organismen bestanden überwiegend aus Coccen und nur vereinzelten kleinen, unbeweglichen Bacillen.

Die chemische Untersuchung dieser Flüssigkeit ergab in grossen Mengen Indol und Phenol, kein Tyrosin, wenig Leucin, dagegen reichlich flüchtige Fettsäuren und Ammoniak neben Peptonen.

Aus dem Fehlen des Tyrosins, sowie aus der reichlichen Menge Indol und Phenol ergiebt es sich, dass das Blut in den Spaltungsprodukten eine viel tiefer fortgeschrittene Fäulniss zeigt und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, als wie die Blutkörperchen oder eigentlich das Haemoglobin derselben. Nach alledem ist das Haemoglobin als eine den Fäulniss-Organismen gegenüber sehr beständige Substanz zu erachten[1]).

Werfen wir einen Rückblick auf diese Versuche, so geht aus denselben hervor, dass die Fäulniss des Blutes,

---

[1]) Nachdem diese Untersuchungen bereits abgeschlossen waren, fand ich in dem eben erschienenen 3ten Hefte Bd. I der Zeitschrift für physiologische Chemie, S. 121 eine Mittheilung von Hoppe-Seyler über die Eigenschaften des Blutfarbstoffes, der in Bezug auf die Resistenzfähigkeit des Haemoglobins gegen die Fäulniss-Organismen zu ähnlichen Resultaten gelangte.

Digitized by Google

sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei einer solchen von 40° vor sich geht, bei letzterer jedoch bedeutend rapider.

Die Blutkörperchen selbst scheinen der Fäulniss nicht lange Widerstand zu leisten. In dem 3. Versuche, der mit gewöhnlichem Ochsenblut angestellt worden, waren sie allerdings erst am 5. Tage verschwunden, zeigten übrigens auch schon am 3. eine merkbare Verminderung. Bei dem 2. Versuche waren sie am 3. Tage schon nicht mehr zu constatiren. Jedenfalls werden sie zunächst in Stromata und Haemoglobin gespalten. Das Haemoglobin geht in Lösung und wird sehr allmählich in Eiweiss und Haematin verwandelt. Während auf der Oberfläche der Flüssigkeit Haematin in amorphen rothbraunen Krusten sich absetzt, enthält die Flüssigkeit noch die längste Zeit Haemoglobin in Lösung, so zwar, dass bei jedem Versuche zur Zeit der Destillation die Flüssigkeit noch ein schwaches Haemoglobin-Spectrum gab, bei I nach 16, bei II nach 29 und bei III nach 44 Tagen.

Was die Mikroorganismen betrifft, so möchte ich vor Allem darauf aufmerksam machen, dass bei allen Versuchen zu einer gewissen Zeit der Bacillus subtilis einzig die Situation beherrschte, dass vor- und nachher hingegen Coccen neben Bacillen sich fanden. Ich werde in einer folgenden Arbeit Ausführliches hierüber berichten. Besonders interessant scheint mir der 2. Versuch zu sein, indem hier zum Versuchsobjecte keine bacterienhaltige Substanz z. B. Pankreas zugefügt worden, vielmehr die Mikroorganismen respect. deren Keime nur durch die Luft hinzugekommen sein können. Auffällig ist es aber, dass gleichwohl so ziemlich dieselben Formen zu entsprechenden Zeiten constatirt werden konnten, wie bei den übrigen Versuchen, wo stets Pankreas zugesetzt worden. Zu berücksichtigen ist zwar hierbei, dass die Luft des Laboratoriums mit Bacterien respect. deren Keimen wohl vollauf geschwängert war.

Digitized by Google

Ueber die Zersetzung des Eiweisses durch schmelzendes Kali;

von

M. Nencki.

Veranlasst durch meine Untersuchungen über die Bildung des Indols aus Eiweiss, veröffentlichte vor einiger Zeit W. Kühne[1]) in den Berliner Berichten seine Wahrnehmungen über diese Substanz. Ausgehend von der Beobachtung Bopp's[2]), dass beim Schmelzen von Albuminstoffen mit Aetzkali ein wie Faeces riechender und in seinem Verhalten mit dem bei der Casseïnfäulniss erhaltenen, übereinstimmender Körper auftrete, wiederholte Kühne diese Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass statt, wie Bopp, gleiche Theile Aetzkali und Eiweiss zu schmelzen, er mindestens das achtfache Gewicht des Letzteren genommen und die Schmelze sehr allmählich in eisernen Schaalen bis zur dunkeln Rothgluth erhitzte. Kühne giebt an, dabei einen Körper erhalten zu haben, der, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, in allen seinen Eigenschaften mit dem Indol übereinstimmte, weshalb auch Kühne die Identität seines Indols mit dem von Baeyer aus Indigblau erhaltenen, als noch fraglich hinstellte. Die Versuche Kühne's haben C. Engler und Janecke[3]) wiederholt. Die genannten Autoren operirten genau nach der Vorschrift Kühne's, nur trieben sie die Erhitzung immer so weit, bis sich in dem oberen Theile des Entbindungsrohres braune Oeltröpfchen zeigten. Alsdann liess man erkalten, versetzte mit etwas Wasser und destillirte nochmals in derselben Weise und so lange immer wieder, als sich in dem Kühlrohr noch krystallinische Ansätze bildeten, was jedesmal nach etwa fünftägigem Erhitzen ein Ende nahm. Engler und Janecke geben an auf die Weise, bei Anwendung von Blutalbumin

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 206.
2) Ann. Chem. Pharm. **69**, 31.
3) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1411.

etwa 0,25 % Indol erhalten zu haben in Form krystallinischer Blättchen, die den äusserst charakteristischen Indolgeruch zeigten, und deren Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färbte und nach Zusatz von rauchender Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag, der von mir analysirten und als salpetersaures Nitrosoindol bezeichneten Verbindung lieferte.

Während das Indigindol bei 52° schmilzt, fängt, nach Engler und Janecke, ein kleiner Theil der aus Eiweiss mit Kali gewonnenen, nur einmal aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle zwar etwas über 50° zu schmelzen an, die Hauptmenge schmilzt jedoch erst über 70°. Krystallisirt man mehrmals aus heissem Wasser um, so geht der Schmelzpunkt in die Höhe und wird est bei 85—86° — nach Kühne bei 89—91° constanst. Am Geruch und den übrigen äusseren Eigenschaften der krystallinischen Blättchen bemerkten die Verfasser jedoch keine Veränderung.

Die Analysen dieses Produktes ergaben 81,22—82,06 % C, 6,46 bis 7,09 % H und 10,56—11,48 % N. Die Formel des Indols C_8H_7N verlangt: 82,05 % C, 5,98 % H und 11,97 % N.

Das Dampfvolumen dieses Körpers verhielt sich ceteris paribus zum Dampfvolumen des Indols, wie 0,9:1. Aus diesen Gründen, sowie deshalb, dass das aus der Kalischmelze erhaltene Produkt mit ozonisirter Luft oxydirt kein Indigblau liefert, betrachten Engler und Janecke die von ihnen untersuchte Substanz als eine dem Indol isomere Verbindung und, indem sie das Indol als ein Biderivat des Benzols und zwar der Orthoreihe auffassen, vermuthen sie, dass ihre Substanz — das Pseudoindol — der Parareihe angehört.

Ich werde nun in Folgendem zeigen, dass sowohl die von Kühne als auch von Engler und Janecke durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali erhaltene und von den Letzteren als Pseudoindol bezeichnete Substanz, kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemenge von Indol und der von Herrn Brieger in meinem Laboratorium aus den Faeces erhaltenen und als Skatol bezeichneten Verbindung, ist.

Digitized by Google

Gelegentlich einer Untersuchung, die Herr Dr. Secretan[1]) im hiesigen Laboratorium, über die vermuthliche Umwandlung von Eiweiss zu Fett, ausführte, fand er nach 6 monatlicher Fäulniss von Eiereiweiss in Wasser eine unangenehm nach Fäces riechende Substanz, die bei 85—91° schmolz und in ihrem übrigen Verhalten dem Indol sehr ähnlich war. Ein charakteristischer Unterschied bestand aber darin, dass einige Tropfen rauchender Salpetersäure in ihrer gesättigten wässerigen Lösung keinen rothen Niederschlag, sondern nur eine schwach weissliche Trübung erzeugten. Seither habe ich gesehen, dass die von Secretan erhaltene Substanz, mit der von Dr. Brieger aus Fäces erhaltenen, identisch war. Es lag daher der Gedanke nahe, dass das Pseudoindol vielleicht nichts anderes, als die von Secretan und Brieger erhaltene Substanz ist. Um mir darüber Aufklärung zu verschaffen, sowie überhaupt die Zersetzung des Albumins durch schmelzendes Kali genauer kennen zu lernen, habe ich diese Reaction einer wiederholten Prüfung unterworfen.

Ich verfuhr zunächst genau wie Engler und Janecke. Auf eine gusseissere halbrunde Schaale wurde ein konisch sich verjüngender Eisenblechhelm mittelst Thon aufgekittet. Der Apparat mit 25 oder 50 Grm. Eiweiss (käufliches Blut- oder Eiereiweiss) und der 10 fachen Menge Kali beschickt, sodann mit einem Kühlrohr verbunden und sehr allmählich erhitzt. Nach 5—6 stündigem Erhitzen, wenn nichts mehr überging, liess man erkalten, befeuchtete die Schmelze von Neuem mit Wasser und erhitzte von Neuem und zwar so lange, als in einer Probe des Destillates durch einen Tropfen rauchender Salpetersäure rothe Färbung hervorgebracht wurde. Um aus den vereinten Destillaten das Pseudoindol zu erhalten, verfuhr ich anfangs nach den Angaben von Engler und Janecke. Später habe ich es vorgezogen, die mit Salzsäure übersättigten Destillate mit Pikrinsäure zu fällen, nachdem ich die

---

[1]) Archives des sciences de la bibliothèque universelle. Genève 1876. Février.

Beobachtung machte, dass sowohl Indol wie Skatol aus wässeriger, mit Salzsäure angesäuerter Lösung durch Pikrinsäure in Form einer in rothen Nadeln krystallisirender Pikrinsäureverbindung gefällt werden. Durch Destillation der letzteren mit wässrigem Ammoniak, verflüchtigt sich das Indol und Skatol und scheidet in der Vorlage krystallinisch aus. Im Allgemeinen habe ich die Wahrnehmungen meiner Vorgänger bestätigt. Sobald die Einwirkung beginnt, findet lebhafte Ammoniakentwickelung statt, sodann lässt das Schäumen nach, wird kleinblasig; die Schmelze hellt sich auf und jetzt wird hauptsächlich Wasserstoff entwickelt und das übergehende Destillat giebt mit rauchender Salpetersäure die verhältnissmässig stärkste Indolreaction. Sehr bald erkannte ich jedoch, dass das als Pseudoindol bezeichnete Produkt nur ein Gemisch von Indol und Skatol ist. Es genügt meistens, falls man die Vorschrift von Engler und Janecke befolgte, nur einmal das Produkt aus heissem Wasser umzukrystallisiren, um es ganz indolfrei zu erhalten. Während die wässerige Lösung des Rohproduktes mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, einen starken rothen Niederschlag gab und auch manchmal die Mutterlauge von der ersten Krystallisation das gleiche Verhalten zeigte, erwiesen sich die von der Lauge abfiltrirten Krystalle durch den Geruch und alle übrigen Reactionen als reines Skatol. Den Schmelzpunkt, der so erhaltenen Krystalle, habe ich zum wiederholten Male, auch nach 2- und 3 maligem Umkrystallisiren, bei 93,5° gefunden. Wurden die Krystalle in Wasser gelöst, so gab die Lösung mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, gar keinen rothen Niederschlag, sondern nur eine weissliche Trübung, genau wie das von Brieger aus den Fäces erhaltene Skatol. Auch der fäcale Geruch dieser Substanz, der ganz von dem des Indols verschieden ist, liess keinen Zweifel übrig, dass dieser Körper mit dem Brieger'schen Skatol identisch ist. Wie meine Vorgänger finden konnten, dass beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali ein nur nach Indol riechendes Destillat erhalten

werden kann, ist mir unverständlich. Ebenso auffallend ist es, dass die so charakteristische Reaction des Skatols, im Vergleiche zu Indol mit rauchender Salpetersäure, von ihnen übersehen wurde. Wie aus der Darstellung des Skatols von Brieger hervorgeht, ist das Indol in Wasser leichter löslich und kann daher das Skatol von dem ersteren durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht getrennt werden. Zweifellos entsteht beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali in geringer Menge sowohl Indol als Skatol, wie dies aus dem Verhalten des Rohproduktes hervorgeht — erniedrigter Schmelzpunkt und rothe Niederschläge der wässerigen Lösung des Rohproduktes mit rauchender Salpetersäure. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann jedoch das Skatol frei von Indol erhalten werden. Bemerken muss ich aber, dass ich, trotz vielfach variirter Versuche, nie so hohe Ausbeute wie Engler und Janecke — 0,25% — erzielte und da das Umkrystallisiren von Skatol, um es frei von Indol zu erhalten, mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist, so musste ich die Hoffnung, Skatol durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali in, für Analysen hinreichender Menge zu erhalten, aufgeben.

Ausser Indol und Skatol entstehen in geringer Menge ölige Produkte, die ich nicht näher charakterisiren konnte und auch Pyrrol, namentlich, wenn die Schmelze gleich zu Anfang stärker erhitzt wurde. Man kann mit Leichtigkeit minimale Mengen Pyrrol in wässeriger Lösung entdecken, wenn dieselbe mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt wird, oder auch durch minimale Menge von salpetrigsaurem Kalium und Ansäuern der Flüssigkeit. Sofort färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun und es entsteht ein amorpher schwarzer Niederschlag, der in verdünnten Alkalien mit brauner Farbe löslich ist. Auch Pikrinsäure giebt mit Pyrrol eine schön krystallisirende Verbindung, doch ist die letztere in Wasser leichter löslich, als wie die des Indols und Skatols.

Um die Pyrrolbildung zu vermeiden, sowie auch, um die an Kali gebundenen Produkte aus dem Eiweiss näher kennen zu lernen und schliesslich in der Hoffnung, durch

Digitized by Google

bessere Handhabung der Temperatur der Schmelze, die Ausbeute an Skatol zu erhöhen und es vielleicht so in, für die Analysen hinreichender Menge erhalten zu können, habe ich versucht, die Schmelze, statt über freiem Feuer, im Oelbade in starken Glaskolben von 2—3 Liter Inhalt zu erhitzen. Die meisten Kolben sind mir dabei nach 1—2 tägiger Erhitzung geplatzt, doch blieb in einem Versuche, wo ich die Erhitzung so weit trieb, bis in das Destillat kein Skatol oder Indol mehr überging, der Kolben unversehrt. Die Untersuchung der flüchtigen, sowie an Kali gebundenen Spaltungsprodukte ergab folgendes Resultat:

50 Grm. käufliches Eiereiweiss, entsprechend 40,2 Grm. wasser- und aschefreier Substanz, wurden mit 500 Grm. Aetzkali in einem Glaskolben, mit vorgelegtem Kühler, im Oelbade erhitzt. Als die Temperatur des Bades 230⁰ erreichte, begann die Einwirkung. Die Schmelze wurde braun, schäumte stark und entwickelte massenhaft Ammoniak. Nach etwa einer Stunde liess das Schäumen sehr nach und wurde kleinblasig. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, als noch Wasser, das milchig getrübt war, überging — etwa 5 Stunden. Während der ganzen Zeit schwankte die Temperatur des Oelbades zwischen 260—290⁰. Hierauf liess ich erkalten, befeuchtete die Schmelze mit 15 Cm. Wasser und erhitzte am folgenden Tage auf 260—290⁰ von Neuem und zwar so lange, bis kein Wasser mehr überdestillirte. Diese Operation wurde bis zum fünften Tage wiederholt, wo eine Probe des Destillates mit Salzsäure angesäuert und mit Prikrinsäure versetzt, keinen Niederschlag mehr gab. Die vereinten Destillate wurden nunmehr mit Salzsäure stark übersättigt und mit heisser wässeriger Pikrinsäure versetzt. Der entstandene, aus rothen mikroskopischen Nadeln bestehende Niederschlag wog nach dem Trocknen über SO_4H_2 1,2 Grm. Hierauf wurde er aus einer kleinen Retorte mit wenigem Ammoniak destillirt. Aus dem Destilate schieden sich nach mehrstündigem Stehen 0,048 Grm. Skatol aus. Die davon fibrirte Lauge gab mit rauchender Salpetersäure einen starken Niederschlag. Das erhaltene

Skatol, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, war völlig indolfrei und schmolz im capillaren Röhrchen zwischen 93—94°. Der Kolbenrückstand wurde in Wasser gelöst und in eine tubulirte Retorte filtrirt, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (500 Grm. conc. SO_4H_2 in 2000 Grm. H_2O gelöst), versetzt und destillirt. Das stark saure Destillat, das einen widrigen fäcalen Geruch hatte, war milchig getrübt und setzte beim Stehen einen gelben Niederschlag ab, wovon abfiltrirt wurde. Der Niederschlag erwies sich als Schwefel, offenbar vom Schwefelkalium der Schmelze herrührend. In dem filtrirten Destillat, dessen Menge 2400 Cm. betrug, wurde zunächst der Säuregrad mit normaler Aetzbarytlösung, wovon 10 Cm. 0,06799 Grm. Essigsäure zur Neutralisation brauchten, bestimmt, hierauf die Gesammtmenge mit Natronlauge genau neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der aus dem ätherischen Auszuge erhaltene Rückstand in eine kleine Retorte gebracht und so lange mit verdünnter SO_4H_2 destillirt, bis das Destillat mit Bromwasser keine milchige Trübung mehr zeigte. Das Destillat, das den charakteristischen Phenolgeruch hatte, wurde durch Eisenchlorid blau-violett gefärbt und gab mit Bromwasser gleich einen starken Niederschlag von Tribromphenol. Aus 185 Cm. des Destillates erhielt ich 0,1248 Grm. Tribromphenol, was auf die Gesammtmenge des Destillates, 225 Cm., 0,152 Grm. Tribromphenol oder 0,043 Grm. Phenol entspricht.

Bemerken will ich, dass das erhaltene Tribromphenol nicht ganz rein war und erst durch Auflösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure rein erhalten wurde. Allem Anscheine nach rührt dies davon her, dass beim Schmelzen von Eiweiss mit Kalilauge, ähnlich wie bei der Fäulniss, ausser Phenol vielleicht etwas Kresol oder ähnliche, dem Phenol verwandte Verbindungen entstehen.

Das mit Aether ausgeschüttelte ursprüngliche Destillat enthielt nunmehr die flüchtigen Fettsäuren an Natron gebunden. Die Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, und da auch nach längerem Stehen

Digitized by Google

kein essigsaures Natron krystallisirte, zersetzte ich das Natronsalz mit Schwefelsäure und nach dem Trocknen der abgeschiedenen öligen Fettsäuren über Chlorcalcium, dem eine Spur Aetzbaryt zugesetzt war, unterwarf ich sie der fractionirten Destillation. Der Quecksilberfaden stieg rasch auf 150, blieb einige Zeit bei 160° constant und die höchst siedende Fraction ging bei 170° über. Es ergiebt sich hieraus, dass die flüchtigen Fettsäuren fast nur aus normaler Buttersäure bestanden. Eine Silberbestimmung in der bei 160—163° übergegangenen Fraction ergab auch mit der Formel: $C_4H_7O_2Ag$ übereinstimmende Zahlen (gef. 55,07 % Ag, ber. 55,37 % Ag). Wird der Säuregrad auf Buttersäure bezogen, so ergiebt dies für 40,2 Grm. Eiweiss 14,36 Grm. Buttersäure oder 35,7 %.

Der ursprüngliche Retortenrückstand, von welchem die flüchtigen Fettsäuren abdestillirt wurden, wurde auf dem Wasserbade concentrirt, woraus sich beim Erkalten ein grosser Theil des schwefelsauren Kaliums abgeschieden hat. Nachdem noch die überschüssige Schwefelsäure durch Baryt abgestumpft wurde, habe ich beim Eindampfen des Filtrats bis zur syrupigen Consistenz noch 1,4 Grm. rohes Leucin erhalten, kein Tyrosin. Der nach Auskrystallisiren des Leucins in minimaler Menge hinterbliebene peptonartige Rückstand gab mit Millon'schem Reagens noch die Proteïnreaction.

Betrachtet man nun das Resultat dieser Untersuchung und vergleicht es namentlich mit den älteren Arbeiten von Mulder „über die Einwirkung verdünnter Kalilauge auf Eiweiss" und von Bopp „über die Einwirkung des schmelzenden Kalis", so ergiebt sich, dass in erster Instanz das Eiweiss durch Hydratation mittelst verdünnter Kalilauge in lösliche, peptonartige Materien übergeht — die Proteïnoxyde Mulder's. Schmelzendes Kalihydrat bildet aus Eiweiss neben Peptonen Leucin und Tyrosin, und durch weitere Einwirkung unter Wasserstoffentwicklung flüchtige Fettsäuren, vorwiegend Valeriansäure. Gleichzeitig treten Indol und Skatol auf. Wird das Schmelzen lange fortgesetzt, so verringert sich die Menge der peptonartigen Ma-

Digitized by Google

terien; auch das Leucin und Valeriansäure werden allmählich in Buttersäure übergeführt. Das Tyrosin wird völlig zersetzt und statt dessen tritt Phenol auf. Ich zweifle nicht daran, dass das sowohl bei der Kalischmelze, so wie bei der Fäulniss des Eiweisses auftretende Phenol aus dem Tyrosin entsteht. Immer, wo ich bei der Fäulniss, oder bei der Kalischmelze Phenol erhielt, fehlte das Tyrosin und umgekehrt, wie dies namentlich aus den Versuchen des Herrn Kaufmann ersichtlich ist. Die Kalischmelze, wie die Fäulniss, wirkt nur in der ersten Phase auf Eiweiss durch Hydratation. Mit der Wasserstoffentwicklung treten sowohl Oxydations- wie Reductionsprodukte auf. Da nun bisher alle bei der Fäulniss isolirten Produkte auch durch schmelzendes Kali aus dem Eiweiss gebildet werden und auch die einzelnen Phasen[1]) der Fäulniss durch die Einwirkung von Kali auf Eiweiss nachgeahmt werden können, so wird eine genaue Betrachtung des Vorganges, nach welchem Eiweiss durch schmelzendes Kali zersetzt wird, uns Aufklärung über den chemischen Modus, nach welchem die Fäulnissorganismen das Eiweiss zersetzen, verschaffen müssen. Es soll dies der Gegenstand der folgenden Abhandlung sein.

Ueber den chemischen Mechanismus der Fäulniss;

von

M. Nencki.

Betrachtet man den Vorgang, nach welchem einfache und complexe Amide, Amidosäuren, einfache und complexe Aether, Anhydride, Glucoside u. s. w. mit verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien gekocht, in ihre Componenten

[1]) Vgl. meine Arbeit „Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. S. 33 u. ff.

zerfallen, so wird man finden, dass die Spaltung der oben genannten Verbindungen durch Säuren stets unter Mitwirkung von Wasser geschieht, dass also in allen diesen Reactionen das Wasser einen wesentlichen Antheil hat. Auch die Zersetzung solcher Verbindungen durch Alkalien wird erst dann verständlich, wenn man die Alkalihydrate sich als Wasser denkt, in welchem ein Wasserstoff durch Kalium, Natrium, Barium u. s. w. ersetzt ist. In neuerer Zeit werden daher häufig verdünnte Säuren oder Alkalien, insofern man von ihnen als chemischen Reagentien spricht, Hydratationsagentien genannt und die durch sie bewirkte Zersetzung organischer Verbindung als Zersetzung durch Hydratation bezeichnet.

In vielen Fällen, je nach der Natur der betreffenden Substanz, geschieht diese Hydratation auch durch Kochen in Wasser allein; vorzüglich aber, wenn die oben bezeichneten Substanzen mit Wasser unter Druck und bei Temperaturen über 100° erhitzt werden.

Wenn organische Verbindungen durch Hydratation mittelst Säuren, Alkalien oder auch Wasser allein zerlegt werden, so sind zwei Fälle denkbar:

1) Entweder zerfällt das Wasser geradeauf in Wasserstoff und Sauerstoff, $H_2O = H_2 + O$, oder
2) das Wasser zerfällt in Wasserstoff und Hydroxyl, $H_2O = H + HO$.

Aller Wahrscheinlichkeit nach findet in allen Hydratationsvorgängen nur der zweite Fall statt und ich werde in Folgendem zeigen, dass auch die Oxydationen und Reductionen, wie sie bei der Fäulniss oder beim Schmelzen organischer Verbindungen mit Kalihydrat auftreten, sich sehr einfach erklären lassen durch die Annahme, dass dabei das Wasser oder Kalihydrat in $H + OH$, respective $H + KO$ zerfallen. — Wird z. B. Acetamid mit verdünnter Kalilauge gekocht, so entsteht essigsaures Kalium und Ammoniak, indem der Wasserstoff des Kalihydrats an die Amidogruppe des Acetamids herantritt und der KO-Rest mit dem Acetyl sich zu essigsaurem Kalium vereinigt — nach der Gleichung:

Digitized by Google

$$C_2H_3O\text{-}NH_2 + \begin{matrix}H\\K\end{matrix}\rangle O = NH_3 + C_2H_3O\text{-}OK.$$

Die gleiche Zersetzung durch Erhitzen mit Wasser allein beruht auf gleicher Reaction:

$$C_2H_3O\text{-}NH_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle O = NH_3 + C_2H_3O\text{-}OH.$$

Kocht man Acetamid mit Salzsäure, so entsteht ebenfalls Essigsäure und Ammoniak. Der Vorgang aber verläuft hier in zwei Phasen, in der ersten:

$$C_2H_3O\text{-}NH_2 + HCl = NH_3 + C_2H_3O\text{-}Cl$$

und in der zweiten Phase:

$$C_2H_3O\text{-}Cl + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle O = C_2H_3O\text{-}OH + HCl.$$

Die Hydratation durch Säuren beruht in letzter Instanz auf ähnlichem Vorgange wie die durch Alkalien; nur tritt hier das Wasser erst mittelbar — erst in der zweiten Phase in Reaction. Wie in vorliegendem Falle entsteht zunächst Chloracetyl und Ammoniak. Das erstere aber setzt sich sofort mit Wasser zu Essigsäure und Salzsäure um, so dass das Zwischenprodukt, das Chloracetyl, nicht erhalten wird. Aehnlich denke ich mir die Hydratation durch andere Mineralsäuren, z. B. die Spaltung der Hippursäure in Glycocoll und Benzoësäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\text{-}CO & & OH\\ HO_2C\text{-}CH_2\text{-}NH & + & OH\end{matrix}\right\} SO_2 = C_6H_5\text{-}CO_2H + \left.\begin{matrix}HO_2C\text{-}CH_2\text{-}NH\\ OH\end{matrix}\right\} SO_2$$

und in der zweiten Phase:

$$\left.\begin{matrix}HO_2C\text{-}CH_2\text{-}NH\\ OH\end{matrix}\right\} SO_2 + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle O = HO_2C\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + \left.\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right\} SO_2.$$

Ich halte dafür, dass bei den Hydratationsprocessen das Wasser in H und OH und nicht in H_2 und O zerfällt; also auch in den Fällen, wo man nach der empirischen Gleichung die Spaltung in $H_2 + O$ annehmen sollte. So

Digitized by Google

lässt sich z. B. der Zerfall der so zahlreichen aldehydischen Condensationsprodukte durch Aufnahme von Wasser beim Kochen mit verdünnten Säuren von diesem Gesichtspunkte aus sehr einfach erklären. Aethylidenurethan mit verdünnter Mineralsäure erwärmt, zerfällt rasch in Urethan und Aldehyd. Empirisch wird diese Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_5O\text{-}CO\text{-}NH \\ | \\ CH_3\text{-}CH \\ | \\ C_2H_5O\text{-}CO\text{-}NH \end{array}\right\} + H_2O = (C_2H_5OCONH_2)_2 + CH_3\text{-}CHO.$$

Richtiger wird jedoch diese Zersetzung auf folgende Weise ausgedrückt:

$$\begin{array}{lr} |C_2H_5\text{-}O\text{-}C\text{-}O\text{-}NH & H|Cl \\ \quad CH_3\text{-}CH\ + & \\ |C_2H_5O\text{-}CO\text{-}NH & H|Cl \end{array} = (C_2H_5O\text{-}CO\text{-}NH_2)_2 + CH_3\,CH\,Cl_2.$$

Das Aethylidenchlorid im status nascens reagirt aber sofort mit Wasser nach der Gleichung:

$$CH_3\text{-}CH\begin{array}{l} \diagup |Cl \quad H|OH \\ \qquad\quad + \\ \diagdown |Cl \quad H|OH \end{array} = CH_3\text{-}CH\,(OH)_2 + 2\,HCl;$$

denn wir haben allen Grund anzunehmen, dass Aldehyd im Wasser als Hydrat (Dioxyäthyliden) gelöst ist und das letztere erst bei der Destillation in Aldehyd und Wasser zerfällt.

Der Grund, weshalb Säuren oder Alkalien complexere organische Verbindungen in einfachere spalten, liegt jedenfalls in ihrer grösseren Affinität zu den einzelnen Componenten der complexeren Substanz, welche allerdings durch Temperatur, Concentration und andere Umstände, deren genaue Präcisirung jetzt kaum möglich ist, beeinflusst wird. So spaltet Kalihydrat das Acetamid, weil die Anziehungskraft des KO zu C_2H_3O grösser ist, als wie die zu H. Nur so ist es verständlich, dass die gleichen verdünnten Mineralsäuren, die bei der Hydratation Wasseraufnahme bewirken, in anderen Fällen, wie z. B. bei Aetherbildung, Wasseraustritt veranlassen.

Digitized by Google

Im Falle die bei der Hydratation entstehenden Spaltungsprodukte einen sauren oder basischen Charakter haben, werden sie durch das Alkali resp. Säure neutralisirt. Hippursäure mit Salzsäure gekocht giebt Benzoësäure und Salmiak, Harnstoff mit Kalihydrat, kohlensaures Kalium und Ammoniak. In diesen Fällen ist zur völligen Spaltung mehr als die äquivalente Menge des Hydratationsmittels nöthig. Entstehen aber, wie in dem oben angeführten Beispiele, vom Aethylidenurethan Spaltungsprodukte, welche weder saure noch basische Eigenschaften besitzen, so kann, theoretisch genommen, eine geringe Menge der Mineralsäure eine unbegrenzt grosse Menge Aethylidenurethan spalten, da die Säure immer von Neuem frei wird.

Es ist dies ein ähnlicher Vorgang wie die Aetherbildung beim Kochen von Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure:

$$C_2H_5\text{-}OH + SO_4H_2 = C_2H_5\text{-}SO_4H + H_2O$$

und

$$C_2H_5\text{-}SO_4H + C_2H_5OH = C_2H_5O\text{-}C_2H_5 + SO_4H_2.$$

Auch hier könnte, theoretisch genommen, eine geringe Menge Säure unbegrenzte Mengen Alkohol in Aether überführen. Der Unterschied ist nur der, dass bei der Aetherbildung Wasser auftritt, bei den Hydratationen durch verdünnte Säuren Wasser aufgenommen wird. Nur so ist es übrigens verständlich, dass geringe Mengen verdünnter Säure grosse Quantitäten Stärke, Dextrin oder Rohrzucker, die in gar keinem äquivalenten Verhältniss zu der Säuremenge stehen, in Dextrose resp. Dextrose und Levulose überführen. Der chemische Mechanismus aber, nach welchem Rohrzucker oder Hippursäure durch Säuren gespalten werden, ist immer der gleiche.

$$\begin{matrix} C_6H_7O(OH_4) \\ C_6H_7O(OH)_4 \end{matrix}\Big\rangle O + \left.\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2 = C_6H_7O(OH)_5 + \left.\begin{matrix} C_6H_7O(OH)_4O \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2$$

und

$$\left.\begin{matrix} C_6H_7O(OH)_4O \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2 + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\rangle O = C_6H_7O(OH)_5 + \left.\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right\} SO_2.$$

Bekanntlich wirken nun die löslichen oder ungeformten

Digitized by Google

Fermente[1]), wie das Emulsin, die Diastase, das Invertin der Hefe, das Pepsin, das Pankreatin und überhaupt die löslichen Fermente des Pflanzen- und Thierreichs auf organische Verbindungen genau wie die verdünnten Säuren; je nach ihrer Natur ist die Intensität und der Grad der durch sie bewirkten Hydratationen verschieden. So weit aber die Zersetzungen durch die löslichen Fermente genauer bekannt sind, tritt dabei stets Wasser in Reaction ein. Man könnte verschiedene Gleichungen, nach welchen die Zersetzungen durch die ungeformten Fermente vor sich gehen, leicht aufstellen. Sie würden aber alle das Gemeinschaftliche haben, dass das Ferment die Spaltung des Wassers in Wasserstoff und Hydroxyl vermittelt, und so lange die Hydratationsprocesse durch die ungeformten Fermente so wenig untersucht worden sind, wie bis jetzt, hat es keinen besonderen Werth, der einen oder der anderen Gleichung den Vorzug zu geben. Ich glaube jedoch, dass sorgfältigere Untersuchungen auf diesem Gebiete nicht erfolglos sein werden und über den Gang der dabei stattfindenden chemischen Reactionen Aufklärung verschaffen müssen. Allem Anscheine nach wirken die ungeformten Fermente so, dass als Endglieder der Reaction die Spaltungsprodukte und wieder das ungeformte Ferment auftreten. Denn auch hier können z. B. unverhältnissmässig geringe Mengen Emulsin grosse Mengen Salicin in Zucker und Saligenin spalten. Selbstverständlich wird in der Wirklichkeit die theoretische Gleichung, wonach eine bestimmte Menge des löslichen Fermentes unbegrenzte Mengen der durch das Ferment zersetzbaren Substanz spalten könnte, nie, oder vielleicht nur in den seltensten Fällen realisirt. Es treten stets Hindernisse, sei es durch Anhäufung der Spaltungsprodukte, sei es durch veränderte

---

[1]) In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung (Sonderabdruck aus den Untersuchungen des physiologischen Institutes in Heidelberg, Bd. I, Heft 3) schlägt Prof. Kühne vor statt „lösliches Ferment“ den Namen „Enzym“ zu gebrauchen. Ich werde den Ausdruck „lösliches Ferment“ beibehalten, da er mir passend zu sein scheint und sowohl in Frankreich, wie in Deutschland eingebürgert ist.

Digitized by Google

Concentration der für die Zersetzung günstigen Lösung u. s. w. ein.

Dass durch die ungeformten Fermente Wasser so leicht und bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in Wasserstoff und Hydroxyl zerfallen soll, ist keine unwahrscheinliche Annahme. Wie leicht zersetzt z. B. Rohrzucker schon bei Erwärmen mit Wasser allein das letztere in Wasserstoff und Hydroxyl, indem er selbst in Dextrose und Levulose übergeht, und die einzelnen Atomgruppen im Molekül der ungeformten Fermente (die ja alle leicht zersetzbare Körper sind) stehen gewiss nicht in einer besonders festen chemischen Bindung zu einander.

So weit unsere Kenntniss der Zersetzung organischer Verbindungen durch ungeformte Fermente reicht, gehören sie alle in die Kategorie der Hydratationen. Produkte, wie wir sie aus diesen Verbindungen durch Oxydations-, Reductions- oder Condensationsagentien erhalten, treten dabei nicht auf. Das Emulsin spaltet das Amygdalin in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker, das Salicin in Saligenin und Zucker. Die Diastase verwandelt Stärke in Dextrose. Die neuerdings von Gorup-Bezanez aufgefundenen löslichen Fermente in den keimenden Wicken-, Hanf- und Leinsaamen verwandeln Eiweiss in Peptone und wahrscheinlich auch krystalloide Produkte. Das Invertin, das lösliche Ferment der Hefe, ist auf Stärke ohne Einwirkung und nur im Stande, Rohrzucker in Dextrose und Levulose zu spalten. Das Ptyalin verwandelt Stärke in Dextrose, der Magensaft Eiweisssubstanzen in Peptone, und die verhältnissmässig intensivsten löslichen Fermente der Bauchspeicheldrüse spalten Eiweiss in Peptone, Leucin und Tyrosin. Auch das von Musculus beschriebene ungeformte Ferment würde Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak nach einer einfachen Hydratationsgleichung spalten.

Man ersieht, dass die durch die ungeformten Fermente bewirkten Hydratationen nicht einmal tiefgreifend sind. Schützenberger zeigte, dass Eiweiss durch fortgesetzte Hydratation mittelst Barythydrat vollkommen in krystal-

Digitized by Google

loide Produkte gespalten werden kann. Ich zweifle daran, dass auch durch noch so lange Digestion z. B. mit dem löslichen Fermente des Pankreas, Eiweiss in nur krystalloide Produkte umgewandelt werden könnte. Hoppe-Seiler hat beim Erhitzen von Traubenzucker mit Natron Milchsäure erhalten. Nach den Versuchen Schützenberger's[1]) entstehen aus Rohrzucker über 60% Milchsäure, wenn man denselben mit Wasser und dem dreifachen Gewicht Barythydrat auf 150—160° ungefähr 48 Stunden lang erhitzt. Man kann also durch einfache Hydratation Zucker in Milchsäure überführen. Ich werde auf diesen Process gelegentlich der Milchsäuregährung noch zurückkommen. Hier will ich nur bemerken, dass keins der bis jetzt bekannten löslichen Fermente im Stande ist, Zucker in Milchsäure zu verwandeln.

Den löslichen oder ungeformten Fermenten werden mit Recht die geformten oder organisirten Fermente entgegengestellt. Der Unterschied zwischen den löslichen und organisirten Fermenten besteht, um mich des aristotelischen Ausdrucks zu bedienen, nicht blos *προς ἡμας*, sondern er besteht *φυσει*. Ihr gegenseitiges Verhältniss ist etwa wie das eines organischen chemischen Körpers zu einem organisirten lebendigen Wesen. Indem die Hefe Bierwürze in Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure zersetzt, vermehrt sie sich gleichzeitig und bildet die Bestandtheile ihres eigenen Körpers, wie Cellulose, Fett und wahrscheinlich ihr eigenthümliche Proteïnsubstanzen.[2]) Das Gleiche gilt von den Spaltpilzen. Als Produkt ihrer physiologischen Thätigkeit scheiden die Hefezellen das Invertin aus, das Rohrzucker in Glykose und Levulose verwandelt, ähnlich wie die keimenden Pflanzen-

---

1) Bull. de la Soc. chim. **25**, 289. 1876.

2) Nach Payen ist die Zusammensetzung der Hefe wie folgt:

Stickstoffhaltige Materie	62,73	pCt.
Cellulose	22,37	„
Fett	2,10	„
Asche	5,80	„

(Vgl. Schützenberger, Les fermentations. Paris 1876, S. 58.)

saamen ihre löslichen Fermente bilden, um die Reservestoffe zu lösen und zu zersetzen. Darf man denn die Zersetzungen der organischen Verbindungen durch lösliche und die durch organisirte Fermente in die gleiche Kategorie stellen oder gar als identisch erklären? — Doch gewiss nicht. Früher oder später wird man die Zersetzung z. B. des Amygdalins bei Gegenwart von Emulsin und Wasser in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker durch eine einfache Gleichung ausdrücken können. Nicht so leicht aber die verschiedenartigsten chemischen Processe, welche bei der Zersetzung der Bierwürze durch Hefe stattfinden. Der erste Vorgang ist ein rein chemischer, der zweite ein physiologischer, und darin besteht ihr wesentlicher Unterschied, wenn auch für beide die gleichen chemischen Gesetze gelten.

Bekanntlich aber bestehen wesentliche biologische Unterschiede zwischen den organisirten Fermenten einerseits und den Pflanzen und Thieren andererseits. Die organisirten Fermente stimmen darin mit den grünen Pflanzen überein, dass sie den für ihren Stoffwechsel nöthigen Stickstoff in Form von einfachen Ammoniaksalzen assimiliren, was die Thiere nicht vermögen. Sie unterscheiden sich dagegen von den grünen Pflanzen dadurch, dass sie den Kohlenstoff nicht aus der Kohlensäure zu entnehmen vermögen, sondern nur complexere organische Verbindungen assimiliren und in dieser Beziehung mit den Thieren übereinstimmen. Das charakteristische Merkmal aber der organisirten Fermente (Hefe und Spaltpilze) ist, dass sie Anaërobien sind und bei vollkommenem Luftausschluss die organische Substanz, zwar langsamer, jedoch vollständig und in die gleichen Produkte wie bei Luftzutritt umsetzen. Lässt man nach Pasteur[1]) Hefe an der Luft mit Zuckerlösung, so vergährt der Zucker in der kürzesten Zeit, und falls für den grössten Luftwechsel und rasche Entfernung der gebildeten Kohlensäure gesorgt wird, so ist das Verhältniss der neu gebildeten Hefe zu zer-

[1]) Etudes sur la bière, S. 244.

Digitized by Google

setztem Zucker wie 1:8. Das Verhältniss kann sogar auf 1:4 gebracht werden. In diesem Falle aber lebt und wirkt die Hefe schon nach Art der Schimmelpilze. Lässt man dagegen bei vollkommenem Luftausschluss den Zucker durch Hefe zersetzen, so ist nach vollendeter Vergährung des Zuckers das Verhältniss der neugebildeten Hefe zu zersetztem Zucker, wie 1:89, weshalb auch Pasteur trotz der viel längeren Dauer des Processes den Satz aufstellt, dass die Hefe dann das Maximum ihrer chemischen Wirksamkeit entwickelt, wenn ihr ein Minimum freien Sauerstoffs zu Gebote steht.

Dass die Hefe und Bacterien ohne Sauerstoff leben und Spaltungen complexer Moleküle hervorrufen können, wird neuerdings von Hrn. Gunning[1]) in Zweifel gezogen, und obgleich er durch eigene Versuche sich darüber belehrte, dass Fäulniss und Bacterienbildung eintreten in Wasserstoff- und Stickstoffatmosphären, in welchen Phosphor nicht mehr leuchtet, so glaubt er doch auf Grund seiner Versuche annehmen zu können, dass die bisherigen Methoden, bei Gährungs- und Fäulnissversuchen Sauerstoff auszuschliessen, diesen Zweck nicht vollkommen erreichen. Wie mir scheint, übersieht dabei Hr. Gunning das wesentliche Merkmal der anaërobien organisirten Fermente gegenüber den aërobien Formen wie: Aspergillus glaucus, Mucor racemosus, Mycoderma vini u. s. w. Hefe oder Bacterien können bei Luftausschluss nicht allein die Zersetzung grosser Mengen der Nährlösung hervorrufen, sondern sie auch genau wie bei Luftzutritt vollenden. Pasteur sah, dass Zucker durch Hefe bei Ausschluss der Luft gänzlich zersetzt wird, genau wie bei Luftzutritt, und das Gleiche habe ich bei der Zersetzung des Eiweisses durch Spaltpilze gesehen. Die aërobien Formen vermögen dies eben nicht. In Bierwürze bei Luftausschluss gebracht, ändern sie anfangs ihre physiologische Thätigkeit — sie verhalten sich wie Hefe und zersetzen Zucker in Alkohol und Kohlensäure; sehr bald

1) Dies. Journ. [2] **16**, 314.

Digitized by Google

hört aber jede Zersetzung der Nährlösung und Vermehrung des Fermentes auf und bleibt unbegrenzte Zeit aus, wenn nicht von Neuem Luft hinzutreten kann (vgl. Pasteur, Études sur la bière, S. 86 u. ff.).

Nach 29tägiger Fäulniss von 150 Grm. Eiweiss bei vollkommenem Luftausschluss erhielt Herr Jeanneret[1]) unter anderen Spaltungsprodukten auch flüchtige Fettsäuren, hauptsächlich aus Buttersäure bestehend, und wenn der Säuregrad auf die letztere bezogen wird, würde dies 42,5 Grm. Buttersäure entsprechen. Wie ich aber gezeigt habe, entsteht bei der Fäulniss aus dem Leucin zunächst valeriansaures Ammoniak, welches dann weiter zu buttersaurem Ammoniak oxydirt wird. 42,5 Grm. Buttersäure entsprechen 53,0 Grm. Leucin. Um nun 53,0 Grm. Leucin durch directe Sauerstoffzufuhr, nach der Gleichung:

$$C_6H_{13}NO_2 + O_5 = C_4H_8O_2NH_3 + 2CO_2 + H_2O$$

zu oxydiren, sind 32,5 Grm. oder 22,6 Liter Sauerstoffgas erforderlich. Ein Blick in die Arbeiten von mir und Jeanneret würde Hrn. Gunning überzeugen, dass die Spaltpilze, ohne freien Sauerstoff zu verzehren, nicht nur leben, sondern auch energische Oxydationen und zwar in grossem Maassstabe bewirken können.

Auf welche Weise geschehen dann aber diese Oxydationen, wenn der atmosphärische Sauerstoff keinen Antheil daran hat?

Ich habe mir öfters die Frage gestellt: Nach welchem chemischen Modus geschehen die Zersetzungen durch die Fäulniss bei Luftabschluss? — Die Produkte, welche aus den Proteïnsubstanzen durch Fäulniss bei Luftzutritt oder Luftabschluss entstehen, sind die gleichen. Es treten zuerst die Hydratationsprodukte auf: wie Peptone, Leucin, Amidovaleriansäure, Tyrosin, Glycocoll, sodann Kohlensäure, Ammoniak, flüchtige Fettsäuren und die Reductionsgase: wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Grubengas,

[1]) Dies. Journ. [2] **15.** 1877.

[2]) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876. S. 26.

Digitized by Google

ferner die für die Fäulniss charakteristischen aromatischen Produkte: das Skatol, Indol und Phenol. Mit dem Auftreten der letzteren verschwindet das Tyrosin. Anfangs glaubte ich, dass die so verschiedenartigen Spaltungsprodukte des Eiweisses bedingt werden durch die verschiedenartigen Formen der Fäulnissorganismen, zumal ich in den faulenden Flüssigkeiten Formen wie Coccos, Streptococcos, Microbacterien, Bacillen, Köpfchenbacterien vorfand, die zum Theil von Cohn als besondere Species dieser Organismen aufgeführt werden. Es war seither mein unablässiges Bemühen, nur eine von den von Cohn als besondere Art bezeichneten Formen auf Eiweiss einwirken zu lassen. Ich glaube, dass uns dies auch gelungen ist, wie dies namentlich aus demnächst mitzutheilenden Versuchen des Hrn. Kaufmann hervorgeht; allein die erhaltenen Fäulnissprodukte waren mit geringen Variationen immer die oben aufgezählten. Die Verschiedenartigkeit dieser Produkte konnte nicht bedingt sein durch die verschiedenartige Form der Fäulnissfermente, sondern durch die ihnen eigenthümliche Art, die Proteïnsubstanz zu zersetzen, gleichgültig, ob bei Luftzutritt oder bei Luftausschluss.

Die nähere Betrachtung der Art, wie schmelzendes Kali auf Eiweiss einwirkt, liefert, glaube ich, auch den Schlüssel für das Verständniss des Vorganges, nach welchem die Fäulnissfermente das Eiweiss zersetzen.

Aus den Versuchen Bopp's[1]) geht hervor, dass wenn Eiweiss nur einige Stunden mit dem gleichen oder doppelten Gewichte Kalihydrat geschmolzen wird, als die ersten Spaltungsprodukte Peptone, Leucin, Tyrosin, Kohlensäure und Ammoniak auftreten; ferner wenig flüchtige Fettsäuren, wenn die Schmelze bis zur Wasserstoffentwicklung erhitzt wird. Nimmt man grössere Mengen Kalihydrat und setzt das Erhitzen längere Zeit fort, so vermindert sich die Menge der syrupigen peptonartigen Materien. Die Menge der flüchtigen Fettsäuren nimmt zu, das Tyrosin verschwindet und statt dessen tritt Phenol

---

1) Ann. Chem. Pharm. **69**, 30.

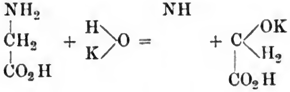
Digitized by Google

auf, sowie die anderen aromatischen Materien (Skatol und Indol), und nach fünftägigem Erhitzen ist schliesslich die ganze Menge des Eiweisses in Kohlensäure, Ammoniak, Buttersäure und die aromatischen Produkte, wie dies aus meiner obigen Mittheilung hervorgeht, umgewandelt worden. Schmelzendes Kali verwandelt also zunächst das Eiweiss in die Hydratationsprodukte: wie Kohlensäure, Ammoniak und die Amidosäuren; sodann oxydirt es die letzteren unter Wasserstoffentwicklung zu flüchtigen Fettsäuren.

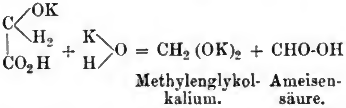
Vergleicht man nun den Gang der Zersetzung des Eiweisses bei der Kalischmelze und bei der Fäulniss, so ist die Aehnlichkeit dieser Processe in jeder Hinsicht eine auffallende. Lässt man Eiweiss bei 40° mit Pankreas faulen, so treten zuerst Peptone, Leucin, Amidovaleriansäure und Tyrosin auf. Das letztere verschwindet bald und statt dessen tritt Phenol auf, ferner Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und die flüchtigen Fettsäuren. Die grösste Menge Indol wird nach 3—4 tägiger Digestion erhalten. Das Leucin wird allmählich in dem Maasse, als es durch Hydratation entsteht, weiter, zunächst zu valeriansaurem, sodann zu buttersaurem Ammoniak umgewandelt. Die Menge der peptonartigen Materien nimmt immer ab, bis schliesslich z. B. nach zweiwöchentlicher Fäulniss an der Luft bei 40° von 100 Theilen Eiereiweiss in der faulenden Flüssigkeit 8,94 Grm. Ammoniak, 3,06 Grm. Kohlensäure, 44,06 Grm. Buttersäure und 13,6 Grm. peptonartiger Rückstand hinterblieben.

Laurent und Gerhart zeigten, dass Glycocoll unter Wasserstoffentwicklung durch schmelzendes Kalihydrat in Ameisensäure, Kohlensäure und Ammoniak gespalten wird. Liebig fand später, dass das Leucin analog dem Glycocoll mit schmelzendem Kali erhitzt, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäure, Valeriansäure und Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt wird. Die einfachste und natürlichste Vorstellung, auf welche Weise schmelzendes Kali das Glycocoll zersetzt, ist, glaube ich, folgende:

Digitized by Google



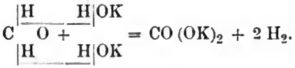
d. h. es entsteht in erster Phase Ammoniak und Kaliumglykolsäure. Die letztere wird aber sofort durch ein zweites Molekül KOH nach folgender Gleichung gespalten:



Im Allgemeinen vermag aber ein Kohlenstoffatom nur eine Hydroxylgruppe fest zu binden. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Gruppe $CH_2(OK)_2$ sich mit Wasser zu Formaldehyd und Kalihydrat umsetzt.

$$CH_2(OK)_2 + H_2O = CH_2O + 2(KOH).$$

Das Methylenglykol ist nicht bekannt, denn wo es auftreten sollte, scheidet es Wasser ab und bildet Formaldehyd. Die nächst liegende Vorstellung ist nun die, dass das Formaldehyd im Entstehungszustande vom Kalihydrat unter Wasserstoffentwicklung zu Kohlensäure oxydirt wird.



Schmelzendes Kali zersetzt demnach Eiweiss oder dessen Derivate immer nach gleichem Modus, indem es in H + KO zerfällt, wodurch gleichzeitig Reductions- und Oxydationsprodukte entstehen. Die Einwirkung muss eine sehr intensive sein, sobald die Amidosäuren unter Wasserstoffentwicklung zu Kohlensäure und kohlenstoffärmeren Fettsäuren oxydirt werden, denn, wie oben erwähnt, zeigte Schützenberger, dass Eiweiss durch mehrtägiges Erhitzen mit Barythydrat auf 160—200° vollkommen in krystalloide Produkte (Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Ammoniak und Amidosäuren) gespalten wird. — Es entstehen aber dabei kein Wasserstoff, keine Valerian- oder Buttersäure,

und auch nicht die für die Fäulniss charakteristischen aromatischen Spaltungsprodukte.

Da nun bei der Bacterienfäulniss aus dem Eiweiss die gleichen Produkte, wie durch schmelzendes Kali gebildet werden, so liegt die Annahme sehr nahe, dass bei der Fäulniss die Rolle des Kalihydrats das Wasser übernimmt, indem es in Wasserstoff und Hydroxyl zerfällt, d. h. dass die Fäulnissorganismen Wasser in H + OH spalten, wodurch das Auftreten von Reductionsgasen neben Hydratations- und Oxydationsprodukten auf's Einfachste erklärt wird. Ich glaube daher, dass z. B. die Umwandlung des Leucins zu valeriansaurem Ammoniak bei der Fäulniss auf folgende Weise geschieht, wobei ich der Einfachheit halber annehme, dass das gewöhnliche Leucin normale Amidocapronsäure ist.

Die Bacterien spalten das H_2O in H + OH, wodurch das Leucin zunächst nach folgender Gleichung zerfällt:

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ CO_2H \end{array} + \begin{array}{c} H \\ H \end{array} O = NH_3 + OH\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO_2H.$$

Die entstandene Oxycapronsäure wird aber sofort durch ein zweites Molekül Wasser in Methylenglykol und Valeriansäure gespalten:

$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ CO_2H \end{array} + \begin{array}{c} OH \\ H \end{array} = CH_2(OH)_2 + CH_3\text{-}(CH_2)_3\text{-}CO_2H.$$

Das Methylenglykol, das in Formaldehyd und Wasser übergeht, wird nun genau wie bei der Kalischmelze in Kohlensäure und Wasserstoff nach der Gleichung:

$$C \begin{array}{l} |H \\ \;\; O + \\ |H \end{array} \begin{array}{l} H|OH \\ \\ H|OH \end{array} = CO \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} + 2H_2$$

gespalten.

Digitized by Google

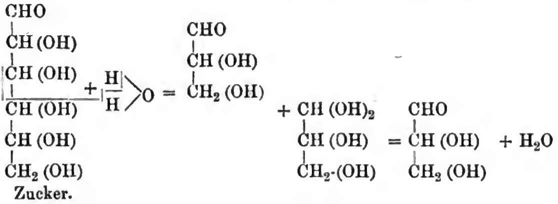
Nicht so leicht lässt sich die Entstehung der bis jetzt wenig bekannten Substanzen, wie Indol und Skatol, erklären. Möglich, dass an deren Bildung noch secundäre Reactionen ihren Antheil haben. Ich glaube jedoch, dass man diese Fragen durch experimentelle Untersuchungen wird beantworten können. — Auch sind verschiedene Variationen der von mir aufgestellten Zersetzungsgleichung der Amidosäuren denkbar. Das wesentliche Moment dabei ist aber das, dass das Wasser in $H + OH$ zerfällt. Ausgehend von der Beobachtung, dass die Spaltpilze Eiweisslösungen ohne Luftzutritt zersetzen können, bezeichnete sie Pasteur als Anaërobien. Richtiger würde aber ihre Benennung Hydrobien sein. — Dass dem Wasser eine wesentliche Rolle bei der Zersetzung organischer Substanzen durch organisirte Fermente zukommt, ist übrigens schon von anderen Chemikern ausgesprochen worden, so sagt Hoppe-Seyler[1]), dass „alle fermentativen Processe nur in hinreichend verdünnten wässrigen Lösungen ungestört verlaufen und die chemische Mitwirkung des Wassers scheint für alle erforderlich zu sein," und noch viel früher schreibt Traube[2]), „die Veränderungen, die viele organische Körper durch Sauerstoff übertragende Fermente 'erleiden, die Gährungen, gehen fast immer unter activer Betheiligung des Wassers vor sich und zwar auf die Weise, dass die Fermente zunächst mit Hülfe einer Atomgruppe A des gährenden Körpers das Wasser zersetzen; A nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn auf eine andere Atomgruppe B des gährenden Körpers zu übertragen." Die Rolle des Wassers bei den fermentativen Vorgängen, so wie ich sie hier an der Hand der Zersetzung organischer Verbindungen durch Hydratationsmittel und durch schmelzendes Kali dargelegt habe, ist aber noch von Niemandem erkannt worden. Selbstverständlich betreffen meine Auseinandersetzungen über die Fäulniss nur die Art, wie das Eiweiss

1) Physiologische Chemie Bd. 1, S. 116. Berlin 1877.
2) Theorie der Fermentwirkungen. Berlin 1858. S. 105.

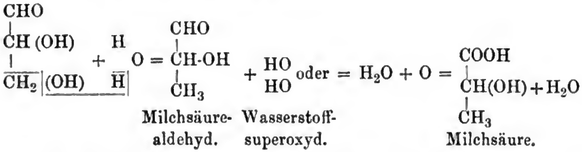
Digitized by Google

in diesem Processe zersetzt wird. Die mehr physiologische Seite dieses Processes, d. h. die Art, wie dabei die Spaltpilze ihre eigene Leibessubstanz bilden, bleibt nach wie vor unaufgeklärt.

Wie bei der Fäulniss, so auch bei der Umwandlung des Zuckers zu Milchsäure durch Spaltpilze — der Milchsäuregährung — scheint mir das Wasser einen wesentlichen Antheil zu haben. Diese Ansicht findet ihre Berechtigung in der oben erwähnten Beobachtung Schützenberger's, wonach durch Erhitzen des Zuckers mit Barythydrat und Wasser — also eine Hydratation — Milchsäure in grosser Menge erhalten wird. Den Mechanismus dieses Processes könnte man durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Es würden also aus einem Molekül Zucker durch Aufnahme und Austritt von Wasser zwei Moleküle des Dioxypropionaldehyd gebildet. Unter weiterer Mitwirkung von Wasser würde dann der Dioxypropionaldehyd auf folgende Weise in Milchsäure übergehen:



In einer interessanten Publication über „das Wasser als Oxydations- und Reductionsmittel" theilt Herr Erlenmeyer[1]) seine Ansicht über die Art der Veränderung mit,

1) Berichte der bayerischen Akademie der Wiss. math.-phys. Classe 1876, Heft III, S. 292.

Digitized by Google

welche die Kohlensäure in den Pflanzen erleidet. Nachdem der Verfasser gesehen, dass Gährungsmilchsäure mit Wasser, bei Gegenwart von Schwefelsäure erhitzt, in Aethylaldehyd und Ameisensäure gespalten wird, wobei das Hydroxyl des Wassers oxydirend auf das Radical CH_3-CH-(OH) und der Wasserstoff reducirend auf das Radical Carboxyl wirkt, und nachdem er sich überzeugte, dass eine Reihe von Oxysäuren durch Wasser in gleichem Sinne gespalten wird, zieht er den Schluss, dass auch das niedrigste Glied der Reihe, die Kohlensäure, nach gleichem Schema zersetzt wird.

$$CO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O = CHO(OH) + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}.$$

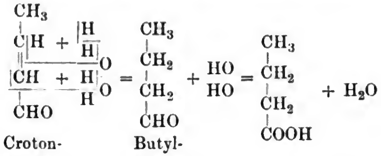
Das Wasserstoffsuperoxyd zerfällt aber ähnlich wie die Aldehydhydrate in Wasser und Sauerstoff, und Erlenmeyer nimmt als wahrscheinlich an, dass die Spaltung der Kohlensäure in Ameisensäure und Wasserstoffsuperoxyd durch Wasser unter dem Einfluss des Chlorophylls und der Sonnenstrahlen in den Pflanzen bewirkt wird.

Die von Erlenmeyer beobachtete Zersetzung der Gährungsmilchsäure in Aethylaldehyd und Ameisensäure wirft, wie mir scheint, auch Licht auf die Buttersäuregährung, welche ebenfalls wie die Milchsäuregährung auch bei vollkommenem Luftabschluss verlaufen kann. In erster Instanz wird hier die Milchsäure in Aldehyd und Ameisensäure übergeführt.

$$\begin{matrix}CH_3\\ | \\ CH(OH)\\ | \\ COOH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}O = CHO\cdot OH + CH_3\cdot CH_2\cdot(OH)_2 = CH_3\cdot CHO + H_2O.$$

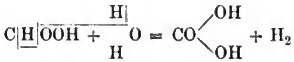
Da nun, wie schon die empirische Formel zeigt, an der Buttersäurebildung zwei Moleküle Milchsäure betheiligt sein müssen und der Aethylaldehyd sehr leicht durch Condensation in Crotonaldehyd übergeht, so ist leicht möglich, dass auch bei der Buttersäuregährung dieser Vorgang stattfindet. Man hätte dann:

Digitized by Google



Croton-aldehyd. Butyl-aldehyd.

Indem nun andererseits die zwei Moleküle Ameisensäure unter Wasserstoffentwicklung zu Kohlensäure nach der Gleichung:



oxydirt werden[1]), erhält man die empirische Formel der Buttersäuregährung:

$$(C_3H_6O_3)_2 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2.$$

Dass auch die Bildung von Alkohol und Kohlensäure aus Zucker durch die Hefe unter Mitwirkung von Wasser geschieht, ist nicht nur möglich, sondern sogar wahrscheinlich. Ich bin jedoch weit davon entfernt, es als sicher hinzustellen, dass ausnahmslos bei allen fermentativen Vorgängen Wasser in die chemische Reaction tritt. Beobachtungen, die wir über die Zersetzung organischer Substanzen durch die Schimmelpilze an der Luft, sowie über die sogenannten „Gährungen durch Oxydation"[2]) haben, sprechen unzweideutig dafür, dass daran der atmosphärische Sauerstoff direct betheiligt ist. Wir verdanken andererseits Pasteur die Entdeckung, dass Schimmelpilze in Zuckerlösungen unter Luftabschluss gebracht nicht allein ihre Form, sondern auch ihre chemische Thätigkeit ändern, indem sie dann wie Hefe den Zucker zersetzen.

[1]) Nach Erlenmeyer (Neues Handwörterbuch der Chemie Bd. I. S. 370) zerfällt ameisensaures Kali, mit hinreichend Alkali erhitzt, glatt nach der Gleichung: $(CHO_2K) + (KOH)_2 = 2\,(CO_3K_2) + 2\,H_2$, ebenso werden nach Popoff (Maly's Jahresber. für 1875, S. 276) die ameisensauren Salze durch die Fäulnissfermente in Kohlensäure und Wasserstoff gespalten.

[2]) Vgl. hierüber Schützenberger, Les fermentations. Paris 1876. S. 193 u. ff.

Digitized by Google

Aehnliche Verhältnisse werden aller Wahrscheinlichkeit nach auch bei den Spaltpilzen sich herausstellen. Ich kann schon jetzt auf Grund mehrfacher Beobachtungen angeben, dass nicht alle Formen der Spaltpilze bei Luftabschluss leben können und je nach der Temperatur, Nährlösung, Luftzutritt u. s. w. aus der gleichen Aussaat constant verschiedene Formen erhalten werden können, wobei auch zum Theil verschiedene chemische Produkte auftreten.

Ich habe auf Grund exakter Thatsachen gezeigt, auf welche Weise Bacterien die Oxydation organischer Verbindungen auch ohne Sauerstoff bewirken können. Man kann die Fäulniss bei Luftabschluss nur dann verstehen, wenn man annimmt, dass Bacterien Wasser in Wasserstoff und Hydroxyl zersetzen, und ich bin der Ansicht, dass durch fortgesetzte Untersuchungen der Gährungs- und Fäulnissprocesse diese Annahme zu einer allgemein anerkannten Wahrheit werden wird.

Bern, im Januar 1878.

Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente;

von

Dr. Ludwig Brieger,
Assistenzarzt der medicinischen Klinik in Bern.

Die neueren Arbeiten über die Fäulnissprocesse und deren Endprodukte haben uns mehrere neue und interessante Thatsachen gebracht. Eine für die Lehre von der Verdauung wichtige Errungenschaft auf diesem Gebiete war die Erkenntniss, dass die Fäulniss ein auch im Darmrohr normaler Process ist und die Spaltpilze an der Zersetzung des Speisebreies einen nicht gering anzuschlagenden Antheil haben. Da nun aus den Untersuchungen von Nencki, Kühne und Hüfner hervorgeht, dass bei der Digestion von Eiweiss mit Pankreas die Bildung von flüch-

Digitized by Google

tigen Fettsäuren, Indol, sowie den Reductionsgasen, wie Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Grubengas nicht durch den pankreatischen Saft, sondern die Bacterien bewirkt wird, so muss das Auftreten dieser Substanzen in den einzelnen Abschnitten des Darmrohrs als verursacht durch die daselbst stattfindende Fäulniss angesehen werden.

Unsere Kenntniss der chemischen Zusammensetzung des Darminhalts ist bislang eine sehr mangelhafte. Seit der Arbeit von Tiedemann und Gmelin[1]) ist kaum eine nennenswerthe Untersuchung hierüber erschienen. Verhältnissmässig am genauesten sind wir durch die Arbeiten von Ruge[2]), Marchand und Chevreul[3]) u. A. über die Zusammensetzung der Darmgase unterrichtet.

Es war daher im hohen Grade wünschenswerth, mit Zuhülfenahme der bei den neueren Fäulnissuntersuchungen erprobten Methoden den Zersetzungsvorgängen im menschlichen Darme nachzuforschen, um alsdann auch von dieser Seite die Bedingungen des Stoffwechsels im menschlichen Körper kennen zu lernen.

Aus den einzelnen Abschnitten des Darmrohrs die zur Verarbeitung nöthigen Quantitäten zu gewinnen, standen zu viel Hindernisse entgegen, deshalb suchte ich mich vorerst mit den nicht resorbirten Umwandlungsprodukten des Dickdarms bekannt zu machen, nach deren Kenntniss leichter die Auffindung derselben im Dünndarminhalt gelingen musste.

Vorläufig habe ich nur die flüchtigen Bestandtheile der Excremente, und zwar bei der Destillation aus saurer Lösung, in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen, und will ich die Ergebnisse, nachdem ich bis zu einem gewissen Abschluss gelangte, in Folgendem beschreiben.

Vorausschicken möchte ich, dass dazu die normalen Excremente von Gesunden und Reconvalescenten der hiesigen medicinischen Abtheilung verwendet wurden und sorg-

---

1) Die Verdauung nach Versuchen von Friedrich Tiedemann und Leopold Gmelin. 1826.

2) Gautier, chim. phys. 1, 426 u. 435.

3) Valentin, Grundzüge der Physiol. IV. Aufl. S. 92.

Digitized by Google

fältig beachtet wurde, bei etwaigem Arzneigebrauche für meine Untersuchungen indifferente Stoffe (Natr. bic. oder Acid. muriat.) zu verabfolgen. Nur später, wo ich, um das Skatol in für Analysen hinreichenden Mengen zu erhalten, grosse Mengen Excremente destilliren musste, wurde der Inhalt der Spitalaborte benutzt.

Zunächst wurden die flüchtigen Fettsäuren auf folgende Weise isolirt.

Die täglichen Excremente von 8 bis 10 Personen wurden mit Wasser zu einem Brei angerührt, die gröberen Bestandtheile auf einem Drathnetze zurückbehalten, das Filtrat mit 20 Cc. englischer Schwefelsäure angesäuert und aus einer tubulirten Glasretorte destillirt, das filtrirte saure Destillat mit Natronlauge neutralisirt und auf dem Wasserbade so weit verdunstet, bis das Acetat herauskrystallisirt. Die Krystallmasse wurde mit absolutem Alkohol versetzt, filtrirt, wobei dann das essigsaure Natrium auf dem Filter zurückblieb, das Filtrat selbst nach Verdunsten des Alkohols durch Schwefelsäure zerlegt. Die sich nun abscheidenden Fettsäuren wurden über Chlorcalcium, dem etwas Aetzbaryt, um etwa frei werdende Salzsäure zu binden, beigefügt worden, getrocknet und dann rectificirt. Hierbei stieg, wie ich einige Male beobachten konnte, das Thermometer rasch bis auf 120°, erreichte allmählich 160° und wurde dann noch eine kleine Portion bei 160°—165° gewonnen. Die Hauptmenge lieferte das bei 120—160° übergegangene Destillat, welches noch einmal rectificirt und davon die zwischen 158 bis 165° bei 720 Baromst. siedende Fraction in das Silbersalz übergeführt wurde. 0,2562 Grm. dieses Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,1428 Ag = 55,73 pCt. Buttersaures Silber verlangt 55,28 pCt. Ag. Die unter 158° überdestillirte Fraction habe ich mit kohlensaurem Guanidin neutralisirt und das Guanidinsalz durch Erhitzen bis zur Ammoniakentwicklung in das entsprechende Guanamin übergeführt. Die erhaltene Base war schwerer löslich als das Guanamin der normalen Buttersäure, und liess mikroskopisch die für das Guanamin der Isobuttersäure charakte-

Digitized by Google

ristischen spitzen Rhomboëder erkennen, die völlig identisch waren mit der frisch aus reiner Isobuttersäure dargestellten Base.

Ungefähr zu drei Viertel bestehen die flüchtigen Fettsäuren der Faeces aus Essigsäure. Nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das Acetat ganz rein.

0,791 Grm. lufttrocknen Salzes verloren 0,3124 oder 39,5 pCt. H_2O.

$C_2H_3O_2Na + 3H_2O$ verlangt 39,7 pCt. H_2O und 0,4786 Grm. des trocknen Salzes gaben 0,412 Grm. SO_4Na_2 oder 27,9 pCt. Na. Berechnet wurden für $C_2H_3O_2Na$ 28,04 pCt. Na.

Ausser Essigsäure und Buttersäure kommen noch minimale Spuren höherer Fettsäuren vor, deren Gewinnung in für Analysen hinreichender Menge mir erst nach zweimaliger Destillation von je 50 Kilo menschlicher Faeces mit Essigsäure gelang, obwohl auch hierbei die Ausbeute nur eine sehr geringe war. Die von den Excrementen erhaltenen Destillate, nachdem sie mit Natronlauge neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft worden, wurden dann noch einmal mit SO_4H_2 destillirt und über Chlorcalcium getrocknet.

Bei der Fractionirung habe ich zunächst eine Portion zwischen 120—143° erhalten. Sie wurde nochmals rectificirt und aus der zwischen 135—143° siedenden Fraction das Silbersalz hergestellt.

0,2110 Grm. dieses Silbersalzes gaben 0,1173 Grm. od. 55,59 pCt. Ag.

0,2076 Grm. desselben Salzes gaben 0,1156 Grm. oder 55,68 pCt. Ag,

also das Salz der Buttersäure. Bei der Guanaminreaction erhielt ich nur das Guanamin der normalen Buttersäure, das der Isobuttersäure konnte ich auch in der zwischen 143—155° siedenden Fraction nicht nachweisen, nur das Guanamin der normalen Buttersäure krystallisirte jedesmal heraus. Gleiches Guanamin lieferte die von 155 bis 166° aufgefangene und zwischen 155—160° noch einmal rectificirte Portion.

0,1193 Grm. des Silbersalzes davon hinterliessen beim Glühen 0,643 Grm. = 53,0 pCt. Ag.

0,1905 Grm. desselben Salzes gaben 0,1005 Grm. oder 52,76 pCt. Ag.

Somit hatte ich ein Gemenge von buttersaurem Silber,

Digitized by Google

welches 55,73, und valeriansaurem Silber, das 51,67 pCt. Ag verlangt, in Händen.

Aus der zwischen 166—175° siedenden Fraction wurde bei nochmaliger Rectification die zwischen 170—176° siedende Fraction zur Darstellung des Silbersalzes verwendet.

0,1317 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0674 Grm. Ag = 51,17 pCt. Ag.

Valeriansaures Silber verlangt 51,67 pCt. Ag. Das Guanamin dieser Fraction zeigte unter dem Mikroskop stets nur quadratische Prismen mit krummen Flächen, wie sie auch Nencki[1]) bei seinen Fäulnissversuchen mit Leucin erhielt und als charakteristisch für die Fäulnissvaleriansäure bezeichnet. Die Base der aus käuflichem Amylalkohol bereiteten Valeriansäure krystallisirt in rhombischen, längs der Hauptaxe zusammengewachsenen Nadeln. Weitere Untersuchung dieser Fäulnissvaleriansäure, die allem Anschein nicht identisch ist mit der aus Gährungsamylalkohol bereiteten, war wegen der geringen Menge nicht möglich.

Die höchst siedende Fraction endlich war die bei 175 bis 180° übergehende, deren Rectification die geringe Menge unmöglich machte.

0,2868 Grm. des daraus dargestellten Silbersalzes gaben 0,1454 Grm. oder 50,7 pCt. Ag.

0,1514 Grm. des gleichen Salzes gaben 0,0761 Grm. = 50,26 pCt. Ag.

Mithin Mittelwerthe zwischen valeriansaurem und capronsaurem Silber. Diese Portion in die Guanaminbase umgewandelt, liess mikroskopisch nur die für das Guanamin der Capronsäure charakteristischen quadratischen Pyramiden erkennen.

Um zu sehen, ob der geringe, in dem Fractionskölbchen hinterbliebene Rückstand etwa höhere Fettsäuren enthält, wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit Aether geschüttelt, derselbe abgegossen, auf dem Wasserbade ver-

---

[1]) v. Nencki, Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Festschrift. Bern 1876. S. 27.

Digitized by Google

dunstet, der Rückstand mit H_2O und NH_3 angerührt, filtrirt, das überschüssige NH_3 verjagt und dann in das Silbersalz verwandelt.

0,2523 Grm. Substanz gaben geglüht 0,1273 Grm. oder 50,46 pCt. Ag.

0,3254 Grm. Substanz hinterliessen geglüht 0,1643 Grm. oder 50,49 pCt. Ag.

Also gleichfalls Mittelwerthe von valeriansaurem und capronsaurem Silber.

Die flüchtigen Fettsäuren der menschlichen Excremente bestehen demnach aus Essigsäure, normaler und Isobuttersäure, Valeriansäure und Capronsäure, höhere Fettsäuren liessen sich trotz der Verarbeitung so grosser Faecalmassen nie nachweisen. Es sind dies also die gleichen Fettsäuren, die Nencki[1]) bei der Fäulniss verschiedener Eiweissstoffe erhielt. Was die Isobuttersäure betrifft, so erhielt ich diese nur bei der Destillation der Excremente mit SH_2O_4. Da dieselbe bei der Destillation mit Essigsäure behufs Gewinnung höherer Fettsäuren nicht erhalten werden konnte, so ist es möglich, dass sie nicht als Salz, sondern als eine Amidoverbindung vorkommt, welche erst durch Destillation mit verdünnter SH_2O_4 gespalten wird.

Ausser diesen flüchtigen Fettsäuren fand ich noch constant in den Faeces Phenol, Indol und eine neue Substanz, die ich Skatol benannt habe.

Zur Gewinnung dieser Substanzen schlug ich nach vielen Vorversuchen in gläsernen Retorten folgendes Verfahren ein.

5—6 Kilo frischer Faeces wurden mit 8 Liter Wasser verrührt, mit 200—300 Ccm. Essigsäure angesäuert und in einer kupfernen Blase auf dem Sandbade destillirt, bis ungefähr 6 Liter in die Vorlage übergegangen. Das filtrirte Destillat wurde mit Natronlauge neutralisirt, mit etwa einem Drittel Volumen Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt bis auf ein geringes Volumen, der letzte Rest des Aethers in einer kleinen Schaale verdunsten gelassen, wo-

[1]) Nencki, dies. Journ. [2] **15**, 397, 1877, und über die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses etc. Bern 1876.

Digitized by Google

bei ein geringer öliger Rückstand zurückblieb, der dann meistentheils nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Wird derselbe mit wenig heissem Wasser im Reagensröhrchen gekocht, so löst er sich grösstentheils auf, und heiss filtrirt scheidet sich dann beim Erkalten das Skatol in krystallinischen Blättchen aus. In Lösung bleiben Indol, Phenol und ein gelbes Oel, auf das ich unten zurückkommen werde, und Spuren nicht näher definirbarer Substanzen.

Von Wichtigkeit für die Ausbeute an diesen Substanzen ist, dass das Destillat sauer reagirt. Auch dürfen die Excremente nicht zu einem zu dicken Brei angerührt werden, da leicht die Masse überschäumt.

Das Skatol (von *τὸ σκατὸς* = faeces) krystallisirt in unregelmässig gezähnelten, glänzend weissen Blättchen, ähnlich dem Indol, von intensiv faecalem Geruch. Sehr rein und mit weniger Verlusten erhielt ich das Skatol, wenn ich das nach Verdunsten des Aethers zurückgebliebene Oel mit wenig Kalilauge destillirte. Hierbei wurde das Phenol zurückbehalten, doch gingen immer noch Indol und das gelbe Oel oder dessen Zersetzungsprodukte über, was eine wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser bedingte. Am bequemsten und vortheilhaftesten erhält man Skatol auf folgende Weise: Der ätherische skatolhaltige Rückstand wird mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung im Ueberschusse versetzt, worauf sich der Aether erst hellroth und dann dunkelroth färbt. Nach dem Verdunsten des Aethers krystallisirt die Pikrinsäureverbindung des Skatols mit wenig Indol in dunkelrothen Nadeln heraus. Die Krystalle werden auf ein Filter gebracht und durch Waschen mit kaltem Wasser von den geringen Mengen überschüssiger Pikrinsäure befreit. Die ausgewaschene, auf Fliesspapier getrocknete Pikrinverbindung wird aus einer kleinen tubulirten Retorte mit Wasser, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt worden, destillirt, wobei sich das Skatol mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und sowohl im Kühlrohr, wie in der Vorlage in Krystallblättchen sich absetzt. Die einmal aus heissem Wasser umkrystallisirte Substanz schmolz constant bei 93,5°,

Digitized by Google

gleich wie die nach den anderen beiden Methoden durch wiederholtes Umkrystallisiren gewonnenen Präparate.

Das Skatol ist in Wasser schwerer löslich als Indol. Von Indol unterscheidet es sich ausser in seinem Schmelzpunkt (Indol bei 52°) und Geruch dadurch, dass in seinen Lösungen mit Chlorwasser keine Färbung eintritt, mit rauchender Salpetersäure kein rother Niederschlag, sondern eine weissliche Trübung entsteht, ebenso ein weisser Niederschlag beim Hinzufügen von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure, der beim Erwärmen verschwindet. Chromsäurelösung mit concentrirter Skatollösung gelinde erwärmt giebt beim Erkalten einen amorphen rothen Niederschlag; durch Eisenchlorid nimmt die Skatollösung keine besondere Farbennüance an. In warmer verdünnter Salpetersäure löst sich das Skatol auf, krystallisirt jedoch beim Erkalten unverändert aus. Längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, wird es zersetzt, wobei dem Nitrophenol ähnlich riechende Dämpfe entweichen. Die Lösung in verdünnter Salz- und Salpetersäure nimmt namentlich beim Erwärmen einen leichten Stich in's Violette an.

Naphtylamin, dessen Geruch etwas an den des Skatols erinnert, ist ausser durch seinen Schmelzpunkt (50°) und seine Krystallform leicht dadurch vom Skatol zu unterscheiden, dass der letzte Körper in concentrirter wässriger Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd weder eine Trübung, noch eine Farbenveränderung zeigt, während Spuren von Naphtylamin mit salpetersaurem Silberoxyd erhitzt den Piria'schen Farbstoff, das Naphtamein, liefert.

Die ersten Analysen haben mir keine übereinstimmenden Zahlen ergeben. Wie ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung[1]) erwähnte, ergab das einmal umkrystallisirte Präparat 84,8 % C und 7,93 % H, ein zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirtes Präparat (Schmelzpunkt 93°) ergab 83,19 % C und 7,61 % H. Auch für Stickstoff wurden nicht übereinstimmende und meist zu hohe Zahlen

1) L. Brieger, Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente. Ber. Berl. chem. Ges. Zehnter Jahrgang 1877. No. 10. S. 1027.

Digitized by Google

gefunden (10—11,5 %). Zu den folgenden Analysen wurden Präparate verschiedener Darstellung verwendet, die alle schneeweiss waren, von constantem Schmelzpunkt (93,5°), und keine Spur weder von Indol, noch von dem gelben Oel enthielten. Allerdings schrumpfte durch das Umkrystallisiren die schon ursprünglich geringe Ausbeute sehr zusammen, und ich musste verhältnissmässig geringe Mengen Substanz zur Analyse verwenden. Die Verbrennungen wurden theils im offenen, theils im zugeschmolzenen Rohr mit CuO und vorgelegtem metallischen Kupfer ausgeführt.

I. 0,1175 Grm. der zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz gaben 0,3571 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O oder 82,81 % C und 7,20 % H.

II. Nach gleicher Methode dargestellt. Schmelzpunkt 93°. 0,0810 Grm. Substanz gaben 0,2471 Grm. CO_2 und 0,0555 Grm. H_2O oder 83,19 % C und 7,61 % H.

III. 0,0834 Grm. der über Kali destillirten und sodann aus heissem Wasser umkrystallisirten Substanz gaben 0,2541 Grm. CO_2 und 0,0617 Grm. H_2O oder 83,08 % C und 8,21 % H.

IV. 0,1095 Grm. nach dem gleichen Verfahren bereiteter Substanz gaben 0,3338 Grm. CO_2 und 0,0679 Grm. H_2O oder 83,14 % C und 6,88 % H.

V. 0,1498 Grm. der mit Pikrinsäure gefällten und, wie oben angegeben, gereinigten Substanz gaben 0,4558 Grm. CO_2 und 0,1062 Grm. H_2O oder 82,96 % C und 7,87 % H.

Es wurden gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Im Mittel.
C	82,81	83,19	83,08	83,14	82,96	83,01
H	7,20	7,61	8,21	6,88	7,87	7,55

Nach den Formeln $C_{10}H_{10}N$ und $C_{10}H_{11}N$ berechnet:

C_{10}	83,30 %	C_{10}	82,75 %
H_{10}	6,94	H_{11}	7,59
N	9,73	N	9,66

Da den Ausschlag zwischen diesen beiden möglichen Formeln nur die Kohlen-Wasserstoffbestimmung geben konnte, so habe ich, da ich aus den ersteren Analysen wusste, dass das Skatol sauerstofffrei ist, und bei der Schwierigkeit, reines Skatol zu erhalten, keine Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen stehen,

Digitized by Google

was den Kohlenstoff betrifft, ziemlich in der Mitte zwischen den beiden möglichen Formeln. Auf Grund des höher gefundenen Wasserstoffgehaltes und des ganzen chemischen Verhaltens, wonach das Skatol als eine dem Indol homologe Substanz erscheint, glaube ich jedoch, dass die Formel $C_{10}H_{11}N$ den Vorzug verdient. Danach würde das Indol in dem Verhältnisse zu Skatol stehen, wie etwa das Benzol zu Aethylbenzol. Auffallend ist immerhin der in den Analysen I und IV erhaltene niedrige Wasserstoffgehalt.

Das aus menschlichen Excrementen erhaltene Skatol ist sowohl mit dem von Prof. Nencki durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali, als auch mit dem von Herrn Secretan[1]) im hiesigen Laboratorium nach 6monatlicher Fäulniss von Eiweiss unter Wasser erhaltenen Skatol identisch. Eine von Prof. Nencki aufbewahrte Probe des Secretanschen Präparats konnte ich mit dem von mir erhaltenen Skatol vergleichen, wobei ich fand, dass die beiden Präparate in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen.

Ausser Skatol ist, wenn auch in sehr geringen Mengen, constant Indol in den menschlichen Excrementen enthalten, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn der ätherische Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Nach dem Auskrystallisiren des Skatols giebt die davon filtrirte Lauge den für das Indol charakteristischen, aus den rothen voluminösen Nadeln bestehenden Niederschlag. Die Menge des Indols ist jedoch eine ganz minimale. Reines Indol in Substanz darzustellen, gelang mir selbst nach der Vereinigung der Filtrate von Skatol von über 50 Kilo Fäces nicht. In verhältnissmässig grösserer Menge habe ich Indol bei der Destillation des menschlichen Dünndarminhalts erhalten. Auch Hundeexcremente scheinen mehr Indol zu enthalten.

Phenol ist als constantes Produkt der Fäulniss zuerst von Baumann[2]) nachgewiesen worden. Es tritt neben

---

[1]) Recherches sur putréfaction de l'albumen et sur sa transformation en graisse. Dissertation inaugurale. Genève 1876. S. 14.

[2]) E. Baumann, Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulniss von Eiweisskörpern. Ber. Berl. chem. Ges. S. 685.

anderen, dem Phenol verwandten Körpern, wie sich aus dem stets stark kreosotähnlichen Geruch schliessen lässt, auch constant bei der Dickdarmfäulniss auf. Zu seiner Darstellung wurden die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation des Skatols, welches nach der zuerst erwähnten Methode bereitet worden, mit Kalilauge versetzt und so lange destillirt, bis weder Indol noch Skatol nachweisbar waren. Der Retortenrückstand wurde sodann mit Schwefelsäure angesäuert, von einem dabei entstehenden amorphen Körper filtrirt und von Neuem destillirt. Das Destillat, das den charakteristischen Phenolgeruch besitzt, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, und Bromwasser fällt daraus einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Von je 50 Kilo Fäces erhielt ich ein Mal 0,2496 Grm., ein anderes Mal 0,1504 Grm. Tribromphenol, welches durch Sublimation gereinigt bei 95° schmolz. Selbstverständlich rührten die zur Darstellung des Phenols verwendeten Excremente nur von Leuten her, denen weder Phenol, noch Salicylsäure verabreicht worden.

Bei Hunden, die längere Zeit nur auf Brod- oder Fleischnahrung gesetzt worden, fand sich kein Skatol in den Fäces, sondern ausser Indol hauptsächlich ein gelbes Oel von eigenthümlich widrigem, die Schleimhäute reizenden Geruch. Das gleiche Oel kommt auch bei Menschen, namentlich nach reichlicher Fleischnahrung, vor. In analysirbarem Zustande konnte es nicht erhalten werden, indem, abgesehen von den geringen Mengen, diese Substanz auch sehr leicht zersetzbar ist. Mit Natronlauge erhitzt giebt es nach einiger Zeit einen rothen, widerlich riechenden, amorphen Niederschlag. Dieses gelbe, jedoch noch indolhaltige Oel giebt beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure eine dunkelrothe Färbung. Dieses Oel neben bedeutender Menge Indol trat auch zu wiederholten Malen bei der Destillation menschlicher pathologischer Flüssigkeiten auf, so aus osteomyelitischen Abscessen, stinkenden Pleural- und Peritonealflüssigkeiten von am Puerperalfieber oder allgemeiner Carcinose gestorbenen Frauen. Wälchli erhielt es bei der Fäulniss des

Mucin, und bei der Eiweissfäulniss tritt es unter gewissen Verhältnissen auf.

Weder in Typhus noch in diarrhoischen Stuhlgängen konnte Skatol nachgewiesen werden.

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass, während bei den verschiedensten Fäulnissprocessen vorwiegend Indol entsteht, umgekehrt im menschlichen Darmrohr hauptsächlich Skatol gebildet wird.

Um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen Skatol entsteht, habe ich folgende Versuche angestellt.

120 Grm. menschlichen Pankreas wurden 4 Tage bei 40° der Fäulniss überlassen. Unter den flüchtigen aromatischen Produkten fand ich Indol, kein Skatol. Auf gleiche Weise liess ich in alkalischer Lösung verfaulen, einerseits 2,5 Kilo feingehacktes Rindfleisch mit 5 Grm. menschlichen Pankreas versetzt, andererseits fünf Pankreasdrüsen vom Rind. Zur Alkalescenz wurden in dem einen Versuche 25 Grm. Soda, in dem anderen 25 Ccm. 10proc. Ammoniak benutzt. Auch hier wurde nur Indol gewonnen. Ebenso nach 14tägiger Fäulniss von 5 feingehackten Pankreasdrüsen bei gewöhnlicher Temperatur.

Nun wurden 2,5 Kilo feingehacktes Fleisch mit Ochsengalle und 5 Grm. Pankreas bei 40° 4 Tage lang der Fäulniss ausgesetzt. Ich erhielt wieder nur Indol, ebenso wie nach der Fäulniss von 5 Grm. Ochsenpankreas mit gleich viel Galle, daneben hier aber noch das gelbe Oel. Dieses gelbe Oel war das einzige Produkt viertägiger Fäulniss bei 40° von 750 Grm. Ochsengalle, denen sehr wenig fauler Pankreas zugesetzt worden. Ausserdem trat daneben noch Phenol auf, das als Tribromphenol nachgewiesen wurde. Das Drüseneiweiss von 6 Grm. Ochsenpankreas wnrde mittelst Kochen bei vorsichtigem Essigsäurezusatz zur Gerinnung gebracht und dann bei 40° faulen gelassen. Bereits nach 12 Stunden war intensive Fäulniss vorhanden und alles Eiweiss in Lösung übergegangen. Nach 2 Tagen wurde mit Essigsäure angesäuert und destillirt. Ich erhielt daraus sehr viel Indol, das bei 52° schmolz, aber kein Skatol.

Digitized by Google

Eiweiss von 20 Eiern wurde durch Kochen und Ansäuern mit Essigsäure coagulirt, sodann bei 40° mit 5 Grm. Pankreas stehen gelassen. Erst nach 10 Tagen wurde alles Eiweiss durch Fäulniss verflüssigt. Die Ursache, dass in diesem Versuche die Fäulniss so spät eingetreten, liegt sehr wahrscheinlich darin, dass beim Ansäuern des Eiweisses ein wenig mehr Essigsäure, als zur Gerinnung nöthig, zugesetzt wurde. Beim Destilliren mit Essigsäure gewann ich hieraus neben Indol noch das gelbe widerlich riechende Oel.

Auch Eiweiss von 6500 Ccm. einer Ascitesflüssigkeit, das durch Kochen und wenig Essigsäure völlig ausgefällt und dann bei 40° 4 Tage lang der Fäulniss überlassen wurde, lieferte nur Indol und das gelbe Oel.

Endlich wurde eine ganze Mahlzeit, wie sie gewöhnlich den Individuen, aus deren Excrementen ich das Skatol darstellte, verabreicht wurde, bei 40° mit 5 Grm. Pankreas faulen gelassen. Die Mahlzeit bestand aus 250 Grm. feingehackten gekochten Rindfleisches, 500 Grm. Brod, 500 Ccm. Bouillon und gleichviel Griesbrei; dies Alles wurde mit 1 Liter Wasser fein verrührt. Die Fäulniss schritt anfangs nur langsam vor, indem anfangs viel Milchsäure und Buttersäure entstanden, welche der Fäulniss hinderlich waren. Es wurde nun von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Soda neutralisirt, worauf sich in kurzer Zeit Alles unter Verbreitung eines höchst intensiven fauligen Geruchs löste; allein auch hieraus erhielt ich nur Indol und die ölige gelbe Substanz.

Es scheinen somit noch andere Bedingungen im menschlichen Darmrohr die Bildung des Skatols zu beeinflussen. Weder aus genuinen noch geronnenen Eiweisssubstanzen bei niedriger oder Körpertemperatur entsteht Skatol ausser dem Darmrohr. Auch der Zusatz von Galle, womit ich die Verhältnisse im Darmrohr nachzuahmen suchte, zeigte sich ohne Einfluss auf die Skatolbildung; jedenfalls ist es ein constantes Produkt der Dickdarmfäulniss beim Menschen. Warum Skatol beim Hunde nicht vorkommt, bleibt vorläufig auch noch unaufgeklärt.

Digitized by Google

Skatol in Wasser gelöst und in kleineren Dosen, bis 0,02 Grm., Kaninchen unter die Haut gespritzt, wirkt nicht giftig und erscheint im Urin als Farbstoff liefernde Substanz. In grösseren Dosen scheint es giftig zu sein.

Wie Jaffé[1]) angiebt, färbt sich menschlicher Harn, der in der Norm nur Spuren von Indican enthält, bei Zusatz von Salzsäure und Chlorkalk roth oder violett. Nach Jaffé rührt diese Färbung nicht von Indican her, sondern von unbekannten, durch das Chlor veränderten Harnbestandtheilen. Dieser unbekannte Stoff ist höchst wahrscheinlich das Skatol.

Wurde Kaninchen, welchen zuvor die Blase entleert worden, Skatol unter die Haut gespritzt (0,01—0,02 Grm. in lauwarmem Wasser gelöst), so trat in dem nach 5 Stunden entnommenen Urin schon mit roher Salzsäure allein diese violettrothe Färbung ein, wie man sie durch Zusatz von roher Salzsäure zu menschlichem Harn beobachtet. Der vorher zur Controle ausgepresste Harn zeigte selbstverständlich weder bei Salzsäure, noch Chlorkalkzusatz keine derartige Veränderung.

Aus der gefärbten Lösung scheidet sich ein schmutzig violetter Farbstoff aus, der kein Indigo ist, trocken erhitzt, nicht sublimirt und amorph ist. In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit violettrother Farbe.

Vollständig wird dieser Farbstoff durch Salzsäure und einige Tropfen Chlorkalklösung abgeschieden.

Die Injectionsversuche habe ich mehrere Male, aber stets mit gleichem Resultate, wiederholt. Da nun Skatol als normales Produkt der Dickdarmfäulniss beim Menschen gebildet wird, so erklärt sich hieraus auch das verschiedenartige Verhalten des menschlichen Harns bei der Indicanprobe. Ist mehr Indol im Darme gebildet und resorbirt worden, so tritt die Indigofarbe sehr hervor, und die Probe

---

1) Ueber die Ausscheidung des Indicans unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen. Virchow's Archiv Bd. 70.

Digitized by Google

erscheint dann dunkelgrün oder violett. Ist mehr Skatol resorbirt worden, so ist die Probe violettroth.

Wird Skatolfarbstoff enthaltender Urin mit Salzsäure und einigen Tropfen Chlorkalklösung versetzt, einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so fällt ein amorpher schwarzer Farbstoff aus, der in Chloroform und Aether sich etwas mit brauner Farbe löst. Mit weiteren Untersuchungen hierüber bin ich noch beschäftigt.

Schon die bis jetzt erhaltenen Resultate, wo ich die flüchtigen Produkte der menschlichen Excremente aus saurer Lösung isolirte, zeigen zur Genüge, dass die gleichen Substanzen, die für jede Fäulniss charakteristisch sind, auch in dem Inhalt des Dickdarms sich finden. Es sind dies die gleichen flüchtigen Fettsäuren und die gleichen aromatischen Körper, wie sie durch Fäulniss des Eiweisses ausserhalb des menschlichen Körpers erhalten wurden. Auch in anderer Richtung sind die bis jetzt erhaltenen Resultate von grossem Interesse. Das Skatol z. B. ist ein constanter Bestandtheil der menschlichen Excremente, fehlt aber in denen des Hundes. Durch verschieden modificirte Fäulnissversuche ist es mir nicht gelungen, Skatol zu gewinnen. Es zeigt dies deutlich, dass für jede Thierspecies ganz bestimmte Verhältnisse auch für die Darmfäulniss maassgebend sind. Die Untersuchung der flüchtigen Basen, sowie der nicht flüchtigen Bestandtheile der Excremente wird gewiss noch manche für die Lehre von der Verdauung wichtige Thatsache bringen. Man wird dann mit sicherer Aussicht auf Erfolg, auch mit geringeren Mengen die chemische Untersuchung des Dünndarminhaltes anstellen können. So unangenehm und mühevoll derartige Untersuchungen auch sind, so wird man sich der Ansicht nicht verschliessen können, dass nur auf diese Weise die richtige Einsicht in die Zersetzungsvorgänge im Darme und somit in den ganzen Stoffwechsel unter normalen und pathologischen Verhältnissen gewonnen werden kann.

Nencki's Laboratorium in Bern.

Digitized by Google

Kritik

der Rectoratsrede von Aug. Kekulé: „über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“;

von

H. Kolbe.

August Kekulé hat im October v. J. sein Amt als Rector der Bonner Universität mit einer Rede inaugurirt, welche, durch den Druck veröffentlicht, zur Beurtheilung auch denjenigen zugänglich gemacht ist, welche dem Acte des Rectoratswechsels nicht beigewohnt haben. Diese gedruckte Rede ist betitelt: „die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“, und, wie das Vorwort besagt, wesentlich dazu bestimmt, dem Nichtchemiker von den wissenschaftlichen Zielen und von dem, „was die Chemie in höher-wissenschaftlicher Richtung bis jetzt geleistet hat, eine gewisse Vorstellung zu geben.“

Dem Leser drängt sich hier gleich die Frage auf, was versteht Kekulé unter „höher-wissenschaftliche Richtung“? giebt es auch eine nieder-wissenschaftliche Richtung? — Was bedeutet ferner: „eine gewisse Vorstellung“, die er dem Nichtchemiker geben will?

Diese beiden unklaren Ausdrücke in der Vorrede geben einen Vorgeschmack von dem, was dem Leser in der Rede selbst dargeboten wird. Wer dieselbe aufmerksam liest und sich Mühe giebt, den Autor zu verstehen, wird bald gewahr, dass darin Unklarheit der Vorstellungen mit Unklarheit des Ausdrucks wetteifert, und dass der Mangel an Logik und an Schärfe der Auffassung sich hinter Phrasen und Phantasiemalerei verbirgt.

In Ungewissheit und Zweifel versetzt Kekulé den Leser gleich anfangs hinsichtlich des eigentlichen Gegenstandes der Rede, denn obschon er nach dem Wortlaut des Titels über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie reden will, sagt er *S. 9,* dass er die wissenschaftliche Stellung der Chemie (das ist doch etwas anders als ihre Ziele) und ihre Betheiligung an den grossen

Digitized by Google

Fortschritten des Gesammtwissens darzulegen beabsichtige.

Kekulé ist zu diesem Unternehmen, wie er sagt, durch die Erfahrung veranlasst, dass gegenwärtig der Chemie „noch öfter“ die Berechtigung abgesprochen werde, den anderen Naturwissenschaften sich ebenbürtig an die Seite zu stellen, oder, wie Kekulé (*S. 8*) sich ausdrückt, „weil ihre wissenschaftliche Berechtigung noch öfter in Zweifel gezogen wird“. — Was heisst: wissenschaftliche Berechtigung? —

Wenn Kekulé solche Erfahrungen gemacht hat, so darf das nicht Wunder nehmen, denn, was er als wissenschaftliche Ziele der Chemie hinstellt, hat mit der exacten Naturforschung nichts gemein, und wenn seine Bonner Collegen nach Anhörung der Rede in der Ansicht bestärkt sind, die Chemie, oder vielmehr das, was Kekulé dafür ausgiebt, sei keine Wissenschaft, sondern eine Missgeburt crasser Naturphilosophie, so muss ich denselben ganz und gar beipflichten, auch darin ihnen Recht geben, dass eine solche Chemie nicht auf die „universítas literarum“ gehört (*S. 9*). Was Kekulé als wissenschaftliche Ziele der Chemie ausgiebt, sind wilde Phantasien ohne reelle Basis.

Ich führe aus Kekulé's Schrift dem Leser hier eine Reihe von Stellen vor, welche zunächst seinen Styl und seinen Mangel an Logik beurtheilen lassen, und dann weiterhin solche, welche von seinen chemischen Excentricitäten Zeugniss geben.

Seite 10: „Die gemeinsame Aufgabe der allgemeinen Naturwissenschaft — der Physik und Chemie also — ist die Erforschung der Materie, ihrer Eigenschaften, ihrer Aenderungen und der Gesetze dieser Aenderungen; und die von ihnen erkannten Gesetze müssen überall da anwendbar sein, wo es überhaupt Materie giebt.“

Man sagt nicht: die Gesetze dieser Aenderungen, sondern die Gesetze, nach welchen Aenderungen sich vollziehen. — „Die von der allgemeinen Naturwissenschaft erkannten Gesetze“ ist auch nicht correct

ausgedrückt. Die Gesetze werden nicht von der allgemeinen Naturwissenschaft, sondern vom Naturforscher erkannt. — Die Bedeutung des den letzten Satz mit dem vorhergehenden verbindenden *„und“* ist nun gar ganz unverständlich.

Seite 11: „Wenn auch Niemand, der den wissenschaftlichen Discussionen der neuesten Zeit gefolgt ist, in Abrede stellen kann, dass das Streben des naturwissenschaftlichen Denkens gerade jetzt wieder darauf hingeht, die Verschiedenheiten der Stoffe auf dynamische Ursachen zurückzuführen, so wird doch jedenfalls das zugegeben werden müssen, dass dermalen nur aus der Atomtheorie die beobachteten Thatsachen sich als nothwendige Folgen ableiten lassen. Darüber dürften jedenfalls Physiker und Chemiker einig sein.“

Man kann wohl sagen: das Streben der Naturforscher oder der denkenden Naturforscher geht darauf hin; allenfalls auch: das naturwissenschaftliche Denken ist darauf gerichtet, aber man sagt nicht: das Streben des naturwissenschaftlichen Denkens ff.

Ganz unverständlich ist der Satz:

„Dass dermalen nur aus der Atomtheorie die beobachteten Thatsachen sich als nothwendige Folgen ableiten lassen.“

Was heisst: die beobachteten Thatsachen lassen sich als nothwendige Folgen nur aus der Atomtheorie ableiten? — Welche Thatsachen? Als nothwendige Folgen wovon? Von der Atomtheorie? — Es sind beobachtete Thatsachen, dass Eisen an feuchter Luft rostet, Platin dagegen nicht, dass Blei leicht, Platin sehr schwer schmilzt. Sind das nothwendige Folgen der Atomtheorie?

Unmittelbar an den letzten Passus reihen sich noch folgende Worte:

„Und wenn selbst moderne Vertreter der speculativen Philosophie der Ansicht beistimmen, dass alles Naturerkennen in letzter Instanz auf Mechanik der Atome ziele (was heisst: Mechanik der Atome?), *so wird man*

Digitized by Google

wohl innerhalb der Naturwissenschaften die Atomtheorie vorläufig als Grundlage weiterer Betrachtungen benutzen und, für jetzt wenigstens, auch der Definition der einzelnen Zweige der Naturwissenschaft zu Grunde legen dürfen, sei es auch nur, um von dem Inhalt und den Grenzen ihrer Gebiete sich klarere Rechenschaft zu geben."

Die Zoologie ist ein Zweig der Naturwissenschaft. Wie man der Definition von Zoologie die Atomtheorie zu Grunde legen kann, um von dem Inhalte und den Grenzen ihres Gebietes sich klarere Rechenschaft zu geben, ist unverständlich.

Der Inhalt von *Seite 12* lehrt, wie man schreiben muss um einfache Vorstellungen möglichst unklar auszudrücken. Dazu kommt noch, dass, obschon Kekulé die Grundsätze der Atomtheorie darzulegen verspricht, indem er sagt: „die Summe aller in Betreff der Materie erworbenen Kenntnisse hat nun zu folgenden Grundsätzen geführt", man von eben diesen Grundsätzen nichts weiter erfährt, als dass die Atome sich zu Molekülen verbinden.

Seite 13: „Daraus nun, dass die Chemie mit dem Studium der Atome zu thun hat, also der Bausteine, aus welchen sich die Molekeln zusammensetzen, die die Physik als Ganzes behandelt, ergiebt sich direct (Logik), *dass die theoretische Forschung der Chemie mehr Schwierigkeiten bietet, als die der Physik, und dass die theoretische Chemie nach gewissen Richtungen hin erst fortschreiten kann, wenn die theoretisch-physikalischen Kenntnisse hinlänglich ausgebildet sind."*

Welchen Sinn hat die Behauptung, dass die theoretische Chemie nach gewissen Richtungen hin erst fortschreiten kann, wenn die theoretisch-physikalischen Kenntnisse hinlänglich ausgebildet sind? Wessen Kenntnisse? Der theoretischen Physik? — Und was heisst: die Kenntnisse sind ausgebildet? Man erwirbt sich Kenntnisse, man erweitert, vervollständigt seine Kenntnisse, man bildet sich aus, aber man sagt nicht: die Kenntnisse sind ausgebildet.

Digitized by Google

Seite 13 steht weiter: „*Dass die Chemie und dass die Chemiker, nach dieser Richtung hin, nicht unwesentlich zur Förderung der allgemeinen Atomlehre ... beigetragen haben, wird sich unschwer zeigen lassen.*"

Dass die Chemie und dass die Chemiker ... beigetragen haben, ist eine unverständliche Tautologie.

Der Mangel an Logik und das Unvermögen, die Gedanken verständlich auszusprechen, zeigt sich in höchst bedenklichem Grade an einer anderen Stelle (*S. 28*), wo die Chemie und die Chemiker zu einander gar in Gegensatz gestellt werden. Derselbe lautet:

„*Die Berechtigung und der Werth der Hypothesen sind auch in der Chemie anerkannt, gleichzeitig aber ist der wahre Werth der Hypothesen auch von den Chemikern erkannt worden.*" (!!)

Stylistische Schwerfälligkeit, Unbeholfenheit im Ausdruck und Unklarheit der Vorstellungen documentiren sich noch in folgenden Stellen:

Seite 18: „*In ihrem Grundgedanken besagt diese Hypothese* (die vom chemischen Werthe der Atome) *nur, dass den Atomen neben dem charakteristischen Atomgewicht, welches die Veranlassung* (sic!) *davon ist, dass sich die Elemente in bestimmten Gewichtsverhältnissen vereinigen, noch eine weitere Grundeigenschaft zukommen müsse, die es bedingt, dass sich die Atome grade nach der Anzahl mit einander verbinden, nach welcher sie es thun.*"

Seite 24: „*Da aber die Anziehung der Atome abhängig ist von ihrer Qualität, so ist es ausserdem klar, dass die durch solche Atomanziehung veranlasste Molecular-Attraction in* (!) *geeigneten Bedingungen ein Orientiren aller sich aneinander fügenden Molekeln erzeugen* (Logik!) *und so zu Körpern von regelmässiger Molecular-Structur, also zu Krystallen führen muss* (!!!)."

Seite 26: „*Auf dem Weg der Hypothese* (!) *müssen, auf Grundlage des thatsächlich Erkannten, Vorstellungen über die Natur der Materie gebildet* (?), *die Consequenzen*

dieser Vorstellungen müssen logisch und wenn erforderlich unter Zuziehung der Rechnung entwickelt, und die Resultate dieser Theorien (welcher?) *müssen mit den der Beobachtung zugänglichen Erscheinungen verglichen werden.*" (Ganz unverständlich!)

"*Die volle Wahrheit wird sich in dieser Weise freilich nie erreichen lassen, oder es wird wenigstens niemals Gewissheit dafür vorhanden sein, dass unsere Vorstellungen mit der Wahrheit wirklich zusammenfallen. Die an sich einfachste Vorstellung aber, die in einfachster Weise die grösste Anzahl und schliesslich alle Erscheinungen deutet, wird nicht nur für die beste und wahrscheinlichste zu halten sein, man wird sie sogar als relativ, und man darf sagen, als menschlich* (!) *wahr bezeichnen müssen.*"

"*Damit* (?) *ist wohl die wissenschaftliche Berechtigung der speculativen Forschung auch in den sogenannten exacten Wissenschaften nachgewiesen, denn* (Logik!) *über eine gewisse Grenze hinaus hören dieselben eben auf exact zu sein.*"

"*Gleichzeitig aber ist auch der wissenschaftliche Werth der jetzigen Atomtheorie dargethan, denn* (Logik!) *es ist unbestritten, dass dieselbe, selbst in ihrer jetzigen, noch ausnehmend unvollständigen Form besser als irgend eine andere Vorstellung von einer ungemein grossen Anzahl von Thatsachen befriedigende Rechenschaft giebt.*"

"*Eines weiteren Ausbau's, und auch eines tieferen Unterbau's, wird sie sicher bedürfen; aber* (Logik!) *es liegt dermalen wenig Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass sie von wesentlich verschiedenen Vorstellungen völlig werde verdrängt werden.*"

"*Der Chemie speciell und mehr noch den Chemikern* (sic!) *sind nun noch andere Vorwürfe gemacht worden ff.*"

Welches ist denn der erste Vorwurf, oder welche sind die einen Vorwürfe, auf welche sich mit den Worten: „noch andere Vorwürfe" bezogen wird?

Wer die Rede: „über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie" mit dem ernsten Willen liest,

Digitized by Google

dem Gedankengange des Redners zu folgen und den Inhalt zu verstehen, wird sich arg getäuscht fühlen und erkennen, dass er eine Collection grober Styl- und Gedankenfehler durchstudirt hat.

Es ist schon lange aufgefallen, dass Kekulé's Abhandlungen, besonders die theoretisch-chemischen Inhalts, der Klarheit und der Präcision des Ausdrucks sehr entbehren, und ich habe mich daher früher wiederholt gefragt, ob Kekulé wohl im Besitz der allgemeinen Bildung und der Schulung des Geistes sei, welche die Gymnasien gewähren. Ich habe bislang keine Gewissheit darüber erlangen können. Seit ich jene Rede gelesen, ist aller Zweifel beseitigt. Ein geistig begabter Mann, welcher allgemeine, gründliche Vorbildung genossen hat, kann so nicht denken und so nicht schreiben, wie in der gedruckten Rede über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie geschehen ist.

Das Unvermögen, die Gedanken zu ordnen und das Gedachte leicht verständlich, klar, mit Worten auszudrücken, wird bei Kekulé fast noch übertroffen durch seine Ueberhebung und durch die Leichtfertigkeit der sachlichen Behandlung. Die von ihm aufgestellte, erfundene, Hypothese von der sogen. Verkettung der Atome im Molekül, welche die „Kettentheorie“ heisst, wird von ihm (*S. 19*) dreist als ein für die gesammte Atomtheorie von fundamentaler Bedeutung gewordenes Naturgesetz proclamirt!

Die Methoden der Forschung, welche der Naturphilosoph und welche der Naturforscher befolgt, sind durchaus verschieden. Ersterer schöpft aus seiner Phantasie, letzterer fusst auf exacter Beobachtung und schreitet an der Hand der Thatsachen umsichtig und mit Ueberlegung vorwärts.

Der Naturforscher Dalton hat aus zahlreichen Versuchen und Beobachtungen das Gesetz der multipeln Proportionen abgeleitet, welches für die gesammte Atomtheorie in Wirklichkeit von fundamentaler Bedeutung ge-

Digitized by Google

worden ist. Man hat hernach die Erfahrung, dass ein Element sich mit einem anderen in mehreren Verhältnissen zu vereinigen vermag, mit der Atomtheorie durch die Vorstellung in Einklang zu bringen versucht, dass die Atome der Elemente einen oder mehrere Anziehungspunkte besitzen, mit denen sie chemisch auf einander wirken. Die Lehre von der Valenz der Atome ist demnach nicht eigentlich etwas Neues, sie ist schon in Dalton's Gesetz der multipeln Proportionen enthalten.

Die Erfahrung lehrt, dass der Kohlenstoff mit Sauerstoff in zwei, der Stickstoff mit Sauerstoff in mehreren multipeln Verhältnissen sich verbinden, dass Jod mit Wasserstoff nur in einem, mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zusammentritt, ebenso auch dass der Schwefel in der schwefligen Säure mit Sauerstoff in einem anderen Verhältnisse verbunden ist, als in der Schwefelsäure.

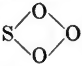
Diese und zahlreiche andere Wahrnehmungen sind mit der Vorstellung von dem Vorhandensein chemischer Anziehungs- (oder Angriffs-)Punkte der elementaren Atome ungezwungen in Einklang zu bringen, sofern das Gesetz der multipeln Proportionen dahin interpretirt wird, dass, wenn ein Atom mehrere chemische Anziehungspunkte besitzt, diese nicht nothwendig immer zugleich in Function treten. Wir bezeichnen den Kohlenstoff im Grubengase und in der Kohlensäure der Uebereinkunft gemäss als vierwerthiges Element, weil vom einwerthigen Wasserstoff vier, und vom zweiwerthigen Sauerstoff zwei Atome seine Sättigungscapacität befriedigen. Derselbe Kohlenstoff fungirt im Kohlenoxyd als zweiwerthiges Element; die Hälfte der Affinitäten des sonst vierwerthigen Kohlenstoffs befindet sich im Kohlenoxyd ausser Thätigkeit, dieselben schlummern, bis sie durch den Einfluss günstiger Verhältnisse, z. B. durch Zufuhr von Chlor im Sonnenlichte, oder von Sauerstoff in Glühhitze, gleichfalls zur Function kommen. — In gleichem Sinne wirkt der Schwefel in der Schwefelsäure sechswerthig, in der schwefligen Säure vierwerthig, im Schwefelwasserstoff zweiwerthig.

Diese auf die Erfahrung sich stützende Auffassung

Digitized by Google

giebt von dem Dalton'schen Gesetz ungesucht befriedigende Erklärung, sie drängt sich von selbst auf. Nur Kekulé war und ist nicht davon befriedigt. Sie lässt der Dichtung zu wenig Spielraum. Seine Phantasie schuf die Doctrin von der constanten Valenz der Elemente. Heute noch hält er an dem Dogma fest, dass der Kohlenstoff unter allen Umständen vierwerthig sei, der Stickstoff in allen Verbindungen nur als dreiwerthiges, der Schwefel nur als zweiwerthiges, das Jod nur als einwerthiges Element fungire. Die Thatsachen, welche damit im schroffen Widerspruch stehen, werden ignorirt.

Wir wissen, zu welchen Interpretationen Kekulé gegriffen hat, um sein Dogma von der constanten Valenz, den Thatsachen gegenüber, aufrecht zu erhalten.

In der Schwefelsäure, SO_3, wird dem einen der drei Sauerstoffatome nicht erlaubt, mit dem Schwefelatom in unmittelbarer Verbindung zu sein, es soll sich an den beiden anderen Sauerstoffatomen absättigen, wie das Schema  auszudrücken bestimmt ist. Um in der einbasischen Ueberjodsäure das Jod als einwerthiges Element figuriren zu lassen, werden die vier Sauerstoffatome auf eine Schnur gezogen, so: J—O—O—O—O—H, und das Ganze als langgestreckte Kette gedacht! — Dass die gleiche Manipulation auf die mehrbasischen Ueberjodsäuren absolut nicht anwendbar ist, wird ignorirt etc.

Kekulé's Speculationen und Hypothesen haben immer einen merkwürdigen Reiz auf das Gros der Chemiker ausgeübt.

Erst war es die durch seine Erfindung der gemischten Typen erweiterte Typentheorie, welche, der Willkür Thür und Thor öffnend, begeisterte Aufnahme fand, hauptsächlich darum, weil sie die schwersten Probleme der Wissenschaft spielend zu lösen versprach und, wie die heutige Kettentheorie, den unreifen, jüngsten Chemiker mitzusprechen befähigte.

Digitized by Google

Es ist begreiflich, dass bei modernen Wissenschaften, zu welchen man auch die Chemie gestempelt hat, die Moden wechseln. So kam die Typentheorie über Nacht aus der Mode, als Kekülé das Dogma von der constanten Valenz verkündete, und auf die Bindungs- und Struktur-Chemie hernach die Doctrin von der Atomverkettung und vom Benzolring pfropfte.

Diese neue Mode wurde wieder von dem grossen Schwarm der Chemiker, welche Kekulé blindlings zu folgen gewohnt sind, mit Enthusiasmus begrüsst, dafür die Typentheorie als unmodern bei Seite geworfen. Man that, als sei sie nie in der Welt gewesen.

Mit der Lehre von der Atomverkettung und speciell dem Benzolring versprach Kekulé, die zahlreichen Isomerien, zumal bei den aromatischen Verbindungen, zu erklären. Unleugbar hat diese Hypothese viele Früchte getragen; aber nach ganz anderer Seite hin. Sie hat zur Entdeckung neuer, zum Theil recht interessanter, isomerer Verbindungen Veranlassung gegeben. Zur Erklärung der Ursachen jener Isomerien hat sie nicht das Mindeste beigetragen, denn, was Kekulé und seine Anhänger für Erklärung ausgeben, ist Nichts als Bilder, als erfindungsreich und kunstvoll gezeichnete Figuren, zusammengesetzt aus in der Ebene liegend gedachten, mehr oder weniger symmetrisch geordneten, und durch Bindestriche mit einander verketteten Symbolen der elementaren Atome. Man lässt diese Symbole, wie Statisten auf der Bühne, verschiedene Stellungen zu einander einnehmen, die Ortho-, Para- und Metastellung, und hält damit die Isomerie für erklärt.

Der Enthusiasmus für die Lehre vom Benzolring scheint seinen Höhepunkt erreicht zu haben. Schon ist das Dogma von der constanten Valenz von den Meisten, welche sich zur Annahme desselben haben verführen lassen, aufgegeben, und allmählich fängt das unbehagliche Gefühl an, sich Mancher zu bemächtigen, dass Kekulé's Kettentheorie über die Zusammensetzungsweise der Verbindungen doch eigentlich keinen Aufschluss gebe, auch nicht pro-

Digitized by Google

ductiv sei. Kekulé selbst scheint an seiner Lehre den Geschmack zu verlieren, er sucht sich andere wissenschaftliche Ziele der Chemie.

Eine neue Aera der speculativen Chemie datirt mit seiner Rectoratsrede, worin er diese neuen Ziele näher bezeichnet. — In wenigen Jahren wird die Kettentheorie dasselbe Schicksal haben, welches die Typentheorie hatte, sie wird veraltet und vergessen sein. Die sie verdrängende, an ihrer Stelle in Mode kommende neue Lehre ist die von den Bewegungen der Atome im Molekül und von den Massenmolekeln.

Es giebt keine chemische Thatsache, welche darauf hindeutet, dass die das Molekül zusammensetzenden Atome in dem Molekül sich in fortwährender Bewegung befinden, und keine chemische Beobachtung, welche durch diese Supposition auch nur einen Schein von Erklärung gewinnt. Kekulé konnte daher in seiner gedruckten Rede (*S. 19*) da, wo er von der Atomverkettung zur Atombewegung übergeht, diesen Uebergang nicht etwa mit den Worten einleiten: Mancherlei chemische Thatsachen unterstützen die Annahme, dass die Atome innerhalb der Moleküle sich in fortwährender Bewegung befinden. Das bringt ihn jedoch nicht in Verlegenheit, er decretirt, dass sie sich bewegen, und sagt, um dem Ganzen einen Schein von logischem Zusammenhang zu geben: „Dabei ist einleuchtend, dass die Atome innerhalb der Molekeln sich in fortwährender Bewegung befinden.“ Auf diese Weise wird von Kekulé eine neue Lehre begründet oder vielmehr eingeschmuggelt. Denn von Begründung ist hier ganz und gar nicht die Rede.

Ich gebe hier einige Stellen aus Kekulé's gedruckter Rede wieder, um zu zeigen, was die blos aus der Phantasie schöpfende Naturphilosophie aus unserer herrlichen Wissenschaft machen will, und zu welchen Ungeheuerlichkeiten ein von Natur geistig begabter Mann sich hinreissen lässt, welcher nicht frühzeitig gelernt hat, die Gedanken zu ordnen, logisch zu denken, und die Phantasie

Digitized by Google

zu zügeln. — Kekulé sagt über die Bewegung der Atome (*S. 19 und 20*) Folgendes:

„*Dabei ist einleuchtend, dass die Atome innerhalb der Molekeln sich in fortwährender Bewegung befinden, und wenn auch über die Art dieser Bewegung nichts Bestimmtes bekannt ist, so ergiebt sich doch aus eben diesem Gesetz der Verkettung, dass die intramoleculare Atombewegung der Art sein muss, dass die einzelnen Atome sich um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne dieselben — so lange die Molekeln chemisch bestehen bleiben — jemals zu verlassen. Die Bewegung der Atome hat also jedenfalls* (!) *Aehnlichkeit mit derjenigen der Molekeln im festen Aggregatzustand und man kann demnach sagen, die Molekeln der bestehenden* (?) *Substanzen seien feste Atomaggregate. Ein Bewegungszustand demjenigen ähnlich, den die Molekeln flüssiger Körper besitzen, tritt — und offenbar nur vorübergehend und nur für einzelne Atome — nur bei chemischen Umlagerungen ein, durch welche Molekeln von anderer Atomstruktur gebildet werden. Ein solcher Zustand spielt gewiss eine wichtige Rolle nicht nur bei den Gährungserscheinungen sondern auch bei den chemischen Vorgängen in lebenden Organismen* (!!).“

„*Die Art der Bewegung der Atome ist, wie schon gesagt, vorläufig unbekannt. Vielleicht darf sie als eine schwingende aufgefasst werden in der Weise, dass die in der Zeiteinheit ausgeführte Anzahl von Schwingungen grade den chemischen Werth darstellt, und dass in functioneller Schwingung befindliche und vielleicht aneinander anprallende Atome in chemischer Bindung erscheinen. Dann würde der chemische Werth der Atome, mit noch grösserer Wahrscheinlichkeit als bisher, als ein constanter zu betrachten sein. Man würde immerhin sich vorstellen können, dass mehrwerthige Atome, bei Temperaturen, die für die betreffenden Substanzen ultraheiss* (!!) *genannt werden könnten, während einer oder auch mehrerer Schwingungsphasen mit keinem Atom zusammentreffen, indem sie einen Theil ihrer Bewegungsenergie der Molecularbewegung hinzufügen; eine Auffassung, die mit*

Digitized by Google

der jetzigen Vorstellung ungesättigter Verwandtschaften zusammenfiele....“

„Das auf die Hypothese vom chemischen Werth begründete Gesetz der Atomverkettung giebt vorläufig nur von der chemischen Aneinanderreihung der Atome Rechenschaft, nicht von ihrer räumlichen Lage und der dadurch veranlassten Form der Molekeln. Aus dem Studium über die Molecularvolume ergiebt sich indessen schon jetzt, dass die Art der Bindung der Atome auf die mittleren Atomabstände von Einfluss ist.“

„Der Umstand, dass bei isomeren Substanzen der Siedepunkt derjenigen Modification am höchsten liegt, für welche das Gesetz der Verkettung eine gradlinig fortlaufende Kette annimmt, während die Flüchtigkeit um so grösser wird je mehr Verzweigungen die Kette zeigt, je gedrungener also die Molekel vom chemischen Standpunkt aus erscheint; zusammengenommen mit dem an sich wahrscheinlichen Satz, dass die Lage des Schwerpunkts und das Trägheitsmoment der rotirenden Molekel auf die Flüchtigkeit von Einfluss sein müsse, scheint darauf hinzudeuten, dass die Ansichten über die chemische Verkettung der Atome gleichzeitig auch über die mittlere Lage derselben im Raume einigen Aufschluss geben.“

Wohl nie ist den Chemikern gröbere und unverdaulichere Kost vorgesetzt worden, als es Kekulé mit obigen Sätzen gethan hat. Ich war beim ersten flüchtigen Durchlesen der Blätter der Meinung, Kekulé habe damit den Unsinn, welchen ein van't Hoff unlängst aufgetischt hat, persifliren wollen, und hielt es für Hohn, dass er (*S. 21 und 22*) der van't Hoff'schen Hypothese vom unsymmetrischen Kohlenstoff das Wort redet. Ich lernte indess bald einsehen, dass sich das doch nicht wohl für eine Rectoratsrede schicke, und dass Kekulé allen Ernstes seine chemischen Träume, welche er bei Uebernahme des Rectorates der Bonner Universität erzählt, für eine wirkliche Leistung, und deren unverständlichen Inhalt für „wissenschaftliche Ziele der Chemie“ hält.

Digitized by Google

Die grösste Ueberraschung bereitet Kekulé den Lesern seiner gedruckten Rede *S. 22*, wo Folgendes steht:

„*Die Hypothese vom chemischen Werth führt weiter noch zu der Annahme, dass auch eine beträchtlich grosse Anzahl von Einzelmolekeln sich durch mehrwerthige Atome zu netz-, und wenn man so sagen will, schwammartigen Massen vereinigen könne, um so jene der Diffusion widerstrebenden Molecularmassen zu erzeugen, die man, nach Graham's Vorschlag, als colloidal bezeichnet.*“

Wenn Kekulé das im Kreise guter Freunde, welche Scherz lieben, bei einem Glase Wein zum Besten giebt, so wird er damit sicher die heitere Stimmung erhöhen. — Den Chemikern zumuthen, solch' crassen Häckelismus in der Chemie, anzuhören und dabei ernsthaft bleiben zu sollen, ist beleidigend.

„*Dieselbe Hypothese,*“ fährt Kekulé fort, „*führt in natürlichster Weise zu der von unserm genialen Collegen Pflüger schon ausgesprochenen Ansicht, dass eine solche Molecular-anhäufung noch weiter gehen und so die Formelemente der lebenden Organismen bilden könne. Massen-molekeln, von welchen man vielleicht die weitere Annahme machen darf, dass sie, durch fortwährende Umlagerung mehrwerthiger Atome, einen steten Wechsel der verknüpften Einzelmolekeln zeigen, so dass sich das Ganze — und selbstverständlich unter Elektricitätserregung — in einer Art von Leben befindet, indem überdies, da und dort, durch ebensolche Umlagerung, naheliegende Molekeln in den Kreis der Verknüpfung hineingezogen und neu gebildete ausgeschieden werden.*“

Auf diesem Höhepunkte angelangt, scheint Kekulé selbst zu empfinden, dass er die Grenze des Erlaubten überschreite, da er sagt: „Es hiesse indessen den Boden der Thatsachen allzusehr verlassen, wollte man derartige Speculationen schon jetzt weiter verfolgen.“

Digitized by Google

Mancher wird fragen, was mich veranlasse, die Kekulé'sche Schrift dieser Kritik zu unterziehen.

Als ein Vertreter der Chemie halte ich mich für verpflichtet, da, wo ich unsere Wissenschaft ernstlich gefährdet, ihr Ansehen geschädigt sehe, diesen Einflüssen entgegen zu treten, sie zu bekämpfen. Niemand in Deutschland hat in den letzten 15 Jahren auf die exacte chemische Forschung und auf die jungen Chemiker schädlicher eingewirkt, als Kekulé. Die schönen Experimentaluntersuchungen, welche derselbe im Jahre 1858 über Knallquecksilber und über Glykolsäure, und in den Jahren 1861—1864 über Bernsteinsäure, Fumarsäure, Brenzweinsäure, Itakonsäure etc. veröffentlichte, berechtigten zu der Erwartung, dass der damals noch junge Chemiker unsere Wissenschaft mit noch mehr wichtigen Entdeckungen bereichern werde. Diese Erwartungen sind getäuscht worden. In den seit 1864 verflossenen 14 Jahren ist ausser einigen, hier und da zerstreuten, kleinen Versuchen nur eine einzige nennenswerthe Experimentaluntersuchung, die 1872 veröffentlichte Arbeit über Condensationsprodukte der Aldehyde, von ihm erschienen. Statt mit werthvollen chemischen Entdeckungen hat er die Chemie mit zwei Phantasiegebilden, der sog. Kettentheorie und der Lehre vom Benzolring, beglückt.

Damit begann der grosse Rückschritt der Chemie in Deutschland, welcher noch in Zunahme begriffen ist, das Sichbreitmachen schwindelhafter naturphilosophischer Speculationen ominösen Andenkens, welche die solide, vor 60 Jahren in Deutschland durch Liebig begründete, exacte, chemische Forschung wieder beseitigen will. Und nicht blos junge, unerfahrene Chemiker folgen mit Vorliebe der von Kekulé vorgezeichneten Richtung, welche ohne Anstrengung und ohne Kenntniss des Weges schnell zum Ziele zu führen vorspiegelt, sondern auch ältere Chemiker haben sich verleiten lassen, diese Bahn zu gehen.

Unsere Wissenschaft wird durch solche ephemere Verirrungen nur vorübergehend geschädigt; zu bedauern sind mehr die in solchen Schulen erzogenen jungen

Digitized by Google

Chemiker, welche lernen, die Atome in Ketten zu legen, elegante Strukturformeln zu schreiben und die Zahl der Ortho-, Para- und Meta-Verbindungen, durch Experimentiren nach der Schablone, um einige zu vermehren, sonst aber, zumal auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, wenig Erfahrung haben. — Darf es Wunder nehmen, dass unsere chemischen Fabrikanten in neuerer Zeit ein grosses Vorurtheil gegen die von Universitäten und polytechnischen Schulen kommenden theoretisirenden, sonst unbrauchbaren Chemiker haben?

Es ist indessen nicht allein die Sorge um unsere Wissenschaft, noch auch das Mitleiden mit den durch Kekulé's directen und indirecten Einfluss verbildeten und verblendeten Chemikern, was mich zur Beleuchtung seiner Leistungen veranlasst; ich würde mich derselben vielleicht doch enthalten haben, wenn nicht Kekulé am Schlusse seiner Rede selbst dazu aufforderte, indem er sagt:

> *S. 28 und 29: „Wie auf allen Gebieten des Wissens so ist auch in der Chemie der Autoritätsglauben gebrochen und dadurch schon die Gefahr des Dogmatisirens gemindert. Und sollte etwa ein Einzelner, der mit seinen Ansichten gealtert, der fortschreitenden Wissenschaft sein Dogma als Hemmschuh anzulegen versuchen, so wird er stets die strebsame Jugend, die Vertreterin der Zukunft, bereit finden, unberechtigte Hindernisse hinwegzuräumen. Sollten Andere, grade im Feuereifer der Jugend, gewagte Phantasiegebilde für wissenschaftliche Hypothesen anzusehen und auszugeben geneigt sein, so werden die an sich oder durch die reifere Erfahrung des Alters Gemässigten stets die Verpflichtung fühlen, als Regulatoren einzugreifen."*

Kekulé's Ausspruch, dass in der Chemie der Autoritätsglauben gebrochen und dass dadurch schon die Gefahr des Dogmatisirens gemindert sei, ist ihm von ungewohnter Bescheidenheit dictirt; er ist sich wohl bewusst, dass in unserer kritiklosen Zeit seine Dogmen und sogar die unsere Vorstellungen vom körperlichen Raume ver-

Digitized by Google

spottende Lehre von der Verkettung der in der Ebene liegend gedachten, entweder lang gestreckt an einander gereihten, oder kreisförmig mit einander vereinigten Atome mit echtem Köhlerglauben angenommen sind. Spricht er doch im Vollbewusstsein des ihm von allen Seiten entgegengebrachten Autoritätsglaubens dreist aus, seine Anschauungsweise (vom Benzolring) sei von fast allen den Chemikern angenommen, die sich selbstthätig an den Fortschritten der Wissenschaft betheiligt haben[1]). — Liebig, Wöhler, Löwig, Bunsen, Fehling, A. W. Hofmann, Fresenius u. A. haben meines Wissens nie davon Notiz genommen.

Wenn ich nun auch an den Fortschritten der Phantasiespielereien, welche Kekulé für Wissenschaft hält, keinen Theil nehme, so wird mich Kekulé doch vielleicht zu den „durch die reifere Erfahrung des Alters Gemässigten" zählen, denen er nicht blos das Recht, sondern die Pflicht vindicirt, und welche er auffordert, den, „welcher gewagte Phantasiegebilde für wissenschaftliche Hypothesen ansieht und ausgiebt", zu reguliren.

Die Verblendung und Ueberhebung hat bei Kekulé einen solchen Grad erreicht, dass ihm offenbar gar nicht der Gedanke gekommen ist, er habe sich damit das Urtheil gesprochen, und sich selbst zum Regulirtwerden empfohlen. Er hätte sonst jenen Satz eben so wenig niedergeschrieben, wie den folgenden:

„*Die Schule* (?) *der selbstständig und dabei ruhig Denkenden hat jetzt auch unter den Chemikern so viele Vertreter, dass eine stetige Entwickelung der Wissenschaft in sicherer Aussicht steht, und ein Ueberwuchern durch Unkraut nicht mehr zu befürchten ist.*"

Es gehört wenig unbefangenes Urtheil dazu, um ein-

---

[1]) Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens, Sitzungsberichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn, 1869. S. 136.

Digitized by Google

zusehen, dass Kekulé in diesem Satze grade das Gegentheil vom Sachverhalt ausspricht.

Die Zahl der in der Wissenschaft auf eignen Füssen stehenden, selbst denkenden, jüngeren Chemiker in Deutschland ist verhältnissmässig gering, so dass das von Kekulé in die Chemie gesäete Unkraut die exacte Forschung schon in bedenklichem Maasse hat überwuchern können.

Es hat grossen Reiz, Träumen wissenschaftlichen Werth beizulegen. Auch ich habe der Versuchung nicht widerstanden, und kann nicht unterlassen, der chemischen Welt an dieser Stelle von meiner neuesten speculativen Entdeckung Kenntniss zu geben:

Es ist einleuchtend, — um mich Kekulé's Art der Argumentirung (s. oben S. 14) zu bedienen — dass die Atome im Molekül in fortwährender Bewegung sich befinden, dass ihnen aber, wenn wir die Atome als Körper gewöhnlicher Art betrachten, bei ihrer festen Vereinigung im Molekül, z. B. bei der dreifachen Verkettung der Kohlenstoffatome im Benzolring, zur freien Bewegung der Raum fehlt. Dieser Widerspruch löst sich spielend mit Annahme der nahe liegenden Hypothese, dass die unsichtbaren und nicht greifbaren Atome im Molekül nicht drei, sondern vier Dimensionen haben, und dass sie in eben der vierten Dimension schwingen. — Das ist meine Theorie! — Ich beabsichtige nicht, dieselbe weiter zu verfolgen, und überlasse es den modernsten Chemikern, daraus neue Naturgesetze abzuleiten.

Leipzig, Januar 1878.

Digitized by Google

Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben[1]) des Dr. R.;

von

H. Kolbe.

Mit der Revision vorstehender „Kritik“ beschäftigt, erhalte ich eben (11. Febr.) zwei Schreiben von Professor A. Kekulé in Bonn, das eine vom 5. d. M. an mich adressirt, das andere, vom Januar datirt, als offene Antwort an Dr. R. in B. gerichtet, mit der Bitte, beide in meinem Journal zum Abdruck zu bringen.

Ich trage kein Bedenken, diesem Wunsche nachzukommen, wennschon ich mir sagen muss, dass die Leser dieses Journals an der Privatcorrespondenz zwischen Kekulé und mir wenig Interesse haben werden, und lasse hier beide Schriftstücke folgen, zunächst den an mich gerichteten Brief, dann das „offene Schreiben an Dr. R.“

Bonn, 5. Februar 1878.

Geehrtester Herr College!

„Beiliegende „„offene Antwort““ an den Verfasser des „„vertraulichen Schreibens““ sind Sie wohl so gefällig, an diesen Ihren Correspondenten, dessen Adresse Ihnen ja wohl bekannt ist, befördern zu wollen. Ehe Sie das Schreiben aus der Hand geben, bitte ich jedoch es, mit diesem Briefe, in Ihrem geschätzten Journal zum Abdruck zu bringen, so wie Sie dies für jenes vertrauliche Schreiben thaten. Ich leiste indessen auf Diskretion Verzicht; bitte sogar, meinen Namen darunter zu setzen, denn ich bin immer der Ansicht gewesen, dass Jeder, der sich selbst achtet, auch den Muth haben muss, die Verantwortlichkeit seiner Thaten und Worte zu übernehmen.“

---

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 467.

Digitized by Google

„Sollten Sie, woran ich jedoch bei Ihrer Rechtlichkeit (es ist nicht anständig, an die Rechtlichkeit des wissenschaftlichen Gegners zu appelliren, H. K.) nicht glauben kann, Bedenken tragen, beide Schreiben zum Druck zu bringen, so bitte ich mir dies baldigst mittheilen zu wollen.“

Mit vorzüglicher Hochachtung
und collegialischem Gruss

Aug. Kekulé.

Herrn Prof. Dr. H. Kolbe
Hochwohlgeboren.

Im vorstehenden Briefe, wie im nachfolgenden „offnen Schreiben“ giebt sich Kekulé mit Geschick den Anschein, als sei ihm der Verfasser des vertraulichen Schreibens unbekannt. Die Gründe, welche mich bewogen, unter das fingirte vertrauliche Schreiben nicht meinen Namen zu setzen, dasselbe dabei aber doch so abzufassen, dass Jeder leicht den Autor erräth, sind dieselben, welche einst Wöhler und Liebig veranlassten, die angeblich an Liebig gerichtete „briefliche Mittheilung“ über das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen, worin die Phantasie-Spielerei, welche damals Dumas mit dem Substitutionsgesetz trieb, mit Ironie gegeisselt wurde, nicht mit eigenen Namen, sondern mit „S. C. H. Windler“ zu unterzeichnen (Ann. Chem. Pharm. **33**, 308). Die Aehnlichkeit beider Fälle springt in die Augen.

Kekulé schreibt meine scheinbare Anonymität einem anderen Beweggrunde zu; er scheint zu glauben, es fehle mir der Muth, ihm offen entgegenzutreten, denn anders sind kaum seine Worte zu verstehen: „ich bin immer der Ansicht gewesen, dass Jeder, der sich selbst achtet (!), auch den Muth haben muss, die Verantwortlichkeit seiner Thaten und Worte zu übernehmen.“ — Meine kritische Beleuchtung seiner Rectoratsrede wird ihn inzwischen eines Besseren belehrt haben.

Die an Dr. R. gerichtete offene Antwort Kekulé's, durch Bemerkungen von mir an einigen Stellen unterbrochen, lautet wie folgt:

Digitized by Google

Offene Antwort auf das vertrauliche Schreiben an Professor Kolbe.

Herrn Dr. R.
Wohlgeboren in B.

„Ihr „„so lehrreiches““*) Schreiben an Herrn Prof. Kolbe veranlasst mich einige Bemerkungen Ihrer geneigten Erwägung zu unterbreiten. Ihnen gegenüber kommen nämlich alle die Motive nicht in Betracht, die mich bisher veranlasst haben**) und auch in Zukunft veranlassen werden, offene oder indirekte Angriffe des Herrn Prof. Kolbe ohne Antwort zu lassen.“

Es ist bequem, wenn man angegriffen wird, und auf den Angriff nichts zu antworten weiss, sich in dünkelhaftes Schweigen zu hüllen, und eine affectirte Vornehmheit dem wissenschaftlichen Gegner, wie oben, zu insinuiren (H. K.).

„Sollten meine Bemerkungen Sie irgend unangenehm berühren (durchaus nicht; H. K.), so wollen Sie sich darüber mit Ihrem Freund Kolbe verständigen, der es für geeignet gehalten hat, Ihr vertrauliches Schreiben der Oeffentlichkeit zu übergeben, statt es, in richtiger Würdigung seines Inhalts und in Uebereinstimmung mit der durch die Bezeichnung „vertraulich“ ausgesprochenen Absicht des Autors, in wirklich diskreter Weise zu verwenden.“

„Zwei Sätze sind es wesentlich, die Sie, mit Ihrem Freund Kolbe, bekritteln zu müssen glauben. Es will Ihnen nicht recht einleuchten, dass die Atome innerhalb der Molekeln sich in steter Bewegung befinden sollen, und es ist Ihnen immer noch nicht recht klar, was viele Gelehrte zu der Annahme einer intramolekularen Atombewegung führt, die, nach Ihrer Kenntniss, von keiner Thatsache gefordert wird und keine Erscheinung erklärt. Sie gestatten mir wohl,

*) vgl. Kolbe, Journ. f. pr. Ch. **16**, 472.
) „ Ann. Chem. Pharm. **117, 164.

Digitized by Google

sei es auch nur der Kürze wegen, Ihnen einfach zu rathen sich mit Physikern in Betreff dieser Frage in Beziehung zu setzen, oder auch nur die darauf bezüglichen Auseinandersetzungen von Clausius, O. E. Meyer und Anderen zu lesen, die bis jetzt Ihrer Aufmerksamkeit entgangen zu sein scheinen."

Wie der Physiker sich seine Hypothesen selbst macht, ohne dazu den Beistand des Chemikers in Anspruch zu nehmen, so besorge auch ich mir meine Hypothesen selbst. Die Physiker dafür um Hülfe anzurufen, oder, wie im obigen Falle, Hypothesen, welche von einigen Physikern erdacht sind, vielleicht um sie bald wieder fallen zu lassen, in der Chemie mit Gewalt zur Geltung bringen zu wollen, ist ein befremdliches Unternehmen, doppelt sonderbar, wenn, wie im vorliegenden Falle, die Chemie danach kein Verlangen hat, davon gar keinen Gebrauch machen kann, da die Fiction von der Bewegung der Atome im Molekül nicht ein einziges chemisches Factum erklärt, noch auch von chemischen Erfahrungen gestützt wird (H. K.).

„Ihren Freund Kolbe würden Sie vielleicht zu Dank verpflichten, wenn Sie sich bemühen wollten ihm klar zu machen, dass seine Bemerkung „man kann sich so schön Nichts dabei denken" keine besondere Beweiskraft besitzt und nicht einmal einen klaren Gedanken ausdrückt. In solchen Fällen kommt es viel weniger darauf an, dass Jemand, der überhaupt nicht denken kann, oder der grade Nichts denken will, es fertig bringt sich Nichts zu denken, als darauf, ob Leute, die gezeigt haben, dass sie denken können, trotz guten Willens, sich in der Unmöglichkeit befinden Etwas dabei zu denken. Die Bemerkung wäre, wenn auch nicht gerechtfertigt, so doch verständlich gewesen, wenn entweder auf das „so schön" Verzicht geleistet, oder statt des „Nichts" ein „Alles" gesetzt worden wäre."

Kekulé hätte dem Leser die Mühe ersparen können, den Sinn dieser schwer verständlichen geschraubten

Digitized by Google

Zusammenstellung von Worten zu errathen. — „Man kann sich so schön Nichts dabei denken“ wird euphemistisch gesagt, statt: „Man kann sich Nichts dabei denken“ oder „die Worte haben keinen Sinn“ (H. K.).

„Der zweite von Ihnen bekrittelte Satz betrifft die schraubenförmige Anordnung von vier verschiedenen Dingen am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Sie setzen freilich, und nicht etwa in Folge eines Druckfehlers sondern aus einem Missverständniss, wie es Leuten, die sich mit oberflächlichem Lesen begnügen zu können glauben, leicht vorkommen kann, im asymmetrischen Kohlenstoffatom statt am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Ich lege auf diese geringfügige Verwechslung keinen weiteren Werth, muss aber, nachdem ich darauf aufmerksam gemacht habe, fragen, ob es Ihnen wirklich so unverständlich ist, dass durch Anlagerung von vier untereinander verschiedenen Dingen an die vier Ecken eines Tetraeders, je nach der Reihenfolge, nach welcher man diese vier Dinge sich angefügt denkt, zwei verschiedene und sich nicht deckende Formen entstehen, von welchen die eine mit einer rechtsgedrehten, die andre mit einer linksgedrehten Schraube verglichen werden kann.“

Es sind, wenn ich die Herren van't Hoff und Kekulé recht verstehe, die vier Ecken des vierwerthigen Kohlenstoff-Tetraeders, an welche sie sich verschiedene Dinge (sic) angelagert vorstellen. — Welche Raumgebilde sind es, die nur drei, welche, die zwei Ecken haben, und welche mit nur einer Ecke, woran sich die Dinge anlagern, welche mit dem dreiwerthigen Stickstoff, dem zweiwerthigen Schwefel und dem einwerthigen Wasserstoff in chemische Verbindung treten? (H. K.)

„Wenn Sie sagen, Sie hielten die Anwendung derartiger Betrachtungen auf chemische Dinge für eine nutzlose Hypothese und Sie billigten diese Hypothese nicht, so wird man, vorausgesetzt dass Sie Gründe für Ihre Ansicht beibringen, jedenfalls zugeben müs-

Digitized by Google

sen, dass Sie sich auf wissenschaftlichem Boden bewegen. Sollten Sie aber auch jetzt noch „beichten", dass Sie mit dem eben entwickelten Grundgedanken der Le Bel-van't Hoff'schen Hypothese keinen rechten Begriff zu verbinden wissen, so würde, nach der vertraulich mitgetheilten Meinung eines Freundes, dessen Namen ich aus Diskretion verschweige, kaum etwas Anderes übrig bleiben als Ihr Begriffsvermögen zu bedauern." (Man wird sich Mühe geben, das Unglück dieser Beurtheilung zu ertragen H. K.) —

„Ich freue mich übrigens aufrichtig, dass ich mit Ihnen wenigstens in Einem Punkt übereinstimme. Ich kann mir nämlich auch nicht denken, dass die Lehre von der Verkettung der Atome in der nächsten Zeit verlassen werden wird. Ich glaube vielmehr, dass der Fortschritt der Wissenschaft durch diese Theorie der sogenannten Atomverkettung hindurchgehen wird, genau so wie es bei der Typentheorie der Fall war, die ja bekanntlich nicht etwa verlassen wurde, weil man sie als irrig erkannte, die vielmehr nur deshalb nicht mehr im Vordergrund steht, weil die Wissenschaft inzwischen weiter fortgeschritten ist." —

Hochachtungsvoll

Bonn, Januar 1878. Aug. Kekulé.

Der letzte Satz obigen Antwortschreibens nöthigt mir noch folgende Bemerkungen ab:

Die sog. Typentheorie, von welcher längst gar nicht mehr die Rede ist, wurde verlassen, als man zu begreifen anfing, dass sie gar keine Theorie, nicht einmal Hypothese sei, sondern ein geistloses, unproductives Recept zum Classificiren und zum schablonenmässigen Formuliren chemischer Verbindungen.

Die zweite Bemerkung betrifft den Satz: „Ich glaube vielmehr, dass der Fortschritt der Wissenschaft durch diese Theorie der sogenannten Atomverkettung hindurchgehen wird."

Digitized by Google

Man kann nicht sagen: der Schritt geht, eben so wenig: der Fortschritt geht hindurch. Weniger fehlerhaft, wenn auch immer noch ungeschickt, würde folgende Fassung des Satzes sein: „Ich glaube vielmehr, dass die fortschreitende Wissenschaft durch die Theorie der sogenannten Atomverkettung hindurchgehen wird", wenn anders Kekulé dem Gedanken hat Ausdruck geben wollen: dass die Hypothese der Atomverkettung für die fortschreitende Wissenschaft eine Uebergangsstufe zu besseren Hypothesen ist.

Leipzig, 11. Februar 1878.

Ueber Carbokomensäure- und Carbogallussäureäther;

von

Prof. Dr. **E. Drechsel** und **H. Möller.**

(Vorläufige Notiz.)

Versetzt man eine absolut-alkoholische Lösung von Aetherkomensäure mit einer ebensolchen Lösung von 1 Mol. Natriumalkoholat, so entsteht ein gelber, anscheinend amorpher Niederschlag, der auf Zusatz von 1 Mol. Chlorkohlensäureäther bei Digestion auf dem Wasserbade schnell weiss wird. Man filtrirt ab, dampft auf dem Wasserbade ein und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um.

Der Aether krystallisirt in feinen weissen seideglänzenden Nadeln und Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind; von Alkohol und Aether werden sie leicht aufgenommen. Schmelzpunkt $+87^0$ (uncorr.), schmilzt daher unter heissem Wasser, bevor er sich löst (Diäthermekonsäure verhält sich ebenso, schmilzt aber bei $+110^0$). Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

Digitized by Google

I.	1) 0,3197 Substanz	= 0,5995 CO_2	und 0,1405 H_2O.			
	2) 0,3360 „	= 0,6340 „	„ 0,1510 „			
II.	1) 0,2652 „	= 0,5035 „	„ 0,1205 „			
	2) 0,1590 „	= 0,3015 „	„ 0,0770 „			
	3) 0,2820 „	= 0,5360 „	„ 0,1235 „			

		I.		II.		
	Ber.	1.	2.	1.	2.	3.
C_{11} : 132	51,56	51,14	51,46	51,78	51,71	51,83
H_{12} : 12	4,69	4,88	4,99	5,04	5,37	4,87
O_7 : 112	43,75	—	—	—	—	—
256	100,00					

Die Verbindung ist isomer mit Diäthermekonsäure; bei ihrer Verseifung, die sehr leicht erfolgt, zerfällt die entsprechende Säure in Kohlensäure und Komensäure. Ist letztere zweibasisch und das ätherkomensaure Natron $C_4H_2O\left\{\begin{array}{l}CO.OC_2H_5\\CO.ONa\end{array}\right.$, so ist die neue Verbindung: $C_4H_2O\left\{\begin{array}{l}CO.OC_2H_5\\CO.O.CO.O.C_2H_5\end{array}\right.$. Allem Anschein nach ist der Carbokomensäureäther, wie wir sie nennen wollen, der erste Repräsentant einer neuen Reihe zusammengesetzter Aether, die alle auf ähnliche Weise zu erhalten sind, wenigstens ist es uns gelungen, aus der Gallussäure die entsprechende Verbindung darzustellen. Der Carbogallussäureäther krystallisirt ebenfalls in weissen Nädelchen, ist in Alkohol leicht, in Aether schwerer löslich; unter kochendem Wasser schmilzt er, löst sich dann und krystallisirt beim Erkalten aus. Schmelzpunkt + 116,5° (uncorr.). Die Analyse ergab:

0,1535 Grm. Substanz = 0,3005 CO_2 und 0,0745 H_2O; die Formel $C_{12}H_{14}O_7$ verlangt 53,33 % C (gef. 53,32 %) und 5,33 % H (gef. 5,32 %).

Wir setzen die Versuche weiter fort.

Leipzig, im Januar 1878.

Digitized by Google

Thermochemische Untersuchungen;

von

Julius Thomsen.

XXVII. Die Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderer Salze.

In der vorhergehenden Abhandlung XXVI (dies. Journ. **16**, 323) habe ich meine Untersuchungen über die Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen mitgetheilt, die Resultate in eine symmetrisch geordnete Tafel zusammengestellt und dieselben einer theoretischen Untersuchung unterworfen. In der vorliegenden Abhandlung werde ich meine Untersuchung über die Nitrate, Sulfate, Dithionate und einiger anderen Salze in entsprechender Art mittheilen und discutiren.

A. Die experimentellen Untersuchungen.

Die Mehrzahl der untersuchten Salze ist in Wasser löslich, und die Lösungswärme konnte demnach für diese direct gemessen werden, indem eine gewogene Quantität des reinen Salzes in Wasser gelöst und die Wärmetönung gemessen wurde. Nur für einzelne schwer lösliche Salze waren specielle Methoden nothwendig.

Der Wassergehalt der krystallisirten, wasserhaltenden Salze wurde durch die Analyse bestimmt, und es wurde bei der Darstellung der Salze dafür Sorge getragen, dass die Salze die volle, für das krystallisirte Salz normale Wassermenge enthielten; das Trocknen der Salze wurde demnach unterbrochen, sobald die Analyse einen Wassergehalt anzeigte, der um ein Geringes, z. B. $^1/_{10}$ Mol., grösser war als der normale. Sobald nämlich der Wassergehalt unter den normalen herunterkommt, ändert sich die Wärmetönung der Lösung bedeutend, während ein kleiner Ueberschuss an Wasser (d. h. wenn das krystallisirte Salz

schwach feucht ist) ohne merklichen Einfluss auf das Resultat ist, wenn nur das entsprechende Gewicht des Salzes abgewogen wird.

In der That kann man durch die Aenderung der Lösungswärme mit grosser Schärfe den Punkt bestimmen, wo das Salz trocken ist und folglich auch seinen normalen Wassergehalt enthält. Es lässt sich diese Methode benutzen zur Bestimmung des normalen Wassergehalts einiger Salze, bei welcher er zweifelhaft sein möchte. Ich habe diese Methode schon mehrfach benutzt, z. B. zur Feststellung der Zusammensetzung der Salze: $BaJ_2 + 7H_2O$ und $AuCl_4H + 4H_2O$.

Im Abschnitt B, wo ich die Resultate in Tafeln zusammengestellt habe, wird man den durch die Analyse gefundenen Wassergehalt angegeben finden.

Vor etwa 5 Jahren habe ich in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 710) einige Zahlenresultate der vorliegenden Arbeit tabellarisch mitgetheilt. Kurz nachher publicirte Hr. Berthelot eine ähnliche Tafel, welche die Lösungswärme verschiedener Körper und unter diesen etwa 20 der von mir untersuchten Salze enthielt. Da die Zahlen mehr oder weniger von den meinigen differirten, erklärte Hr. Berthelot einfach seine Resultate für die richtigen, ohne die Sache näher zu untersuchen und ohne experimentelles Detail mitzutheilen (Compt. rend. 77, 26). In einer dieser kleinen Mittheilung beigefügten Anmerkung hebt Hr. B. hervor, dass er für die Lösungswärme des wasserfreien Natriumsulfats + 760^c gefunden habe, während ich — 60^c angegeben hatte, und fügt schliesslich hinzu, dass „wenn er diesen von Th. bei einem so einfachen Versuche wie die Lösung eines Salzes begangenen Irrthum hervorhebt (und er könne deren eine grosse Zahl von demselben Grössenrang anführen), so will er damit nur zeigen, dass die Zahlenwerthe dieses Forschers (Th.) nicht die absolute Genauigkeit besitzen, welche Th. (vergl. Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 99 und 1870, S. 117) ihnen zuschreibt, und auf welche hin derselbe dreist die Arbeiten anderer Gelehrten verurtheile.“ Die

Digitized by Google

ganze Anmerkung, dessen Hauptinhalt hier citirt ist, ist in der neuen Ausgabe des Handbuchs der anorganischen Chemie von Gmelin I, 1, S. 525 zu lesen und bildet ein Beispiel des ziemlich kritiklos gesammelten Inhalts dieser Abtheilung des Handbuches.

Um die Frage bezüglich der Genauigkeit zu beantworten, unterwarf ich einige derjenigen Salze, für welche sich die grössten Differenzen zwischen Hr. B. und mir zeigten, einer neuen Untersuchung, und zwar wählte ich solche Salze heraus, die leicht rein darzustellen sind, die wasserfrei, luftbeständig und so leicht löslich sind, dass jede Schwierigkeit in der Erreichung eines genauen Resultats verschwindet. Ich wählte folgende Salze: KCl, Am_2SO_4, $NaNO_3$, KBr und PbN_2O_6, für welche die von Hr. B. bestimmte Lösungswärme bezugsweise um + 230, — 330, + 400, — 370 und — 620^c mit der von mir gemessenen differirte. Das Detail der Versuche ist unter No. 1071, 1081, 1113, 1123 und 1124 mitgetheilt. Das Resultat mit den von mir und Hr. B. früher gefundenen Werthen zusammengestellt, ist folgendes:

		KCl	Am_2SO_4	$NaNO_3$	KBr	PbN_2O_6
Thomsen	1873	— 4440^c	— 2370^c	— 5060^c	— 5080^c	— 7600^c
	1877	— 4413	— 2368	— 5012	— 5066	— 7627
Berthelot		— 4190	— 2700	— 4660	— 5450	— 8220

Die neue Untersuchung hat demnach völlig die Genauigkeit meiner älteren Messungen bestätigt und dadurch Irrthümer in den von Hr. Berthelot angegebenen Werthen von + 350 bis — 600^c nachgewiesen, und zwar für Salze, bei welchen die Messung der Lösungswärme am leichtesten und genauesten geschehen kann. Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass „die Irrthümer, die in grosser Zahl und von demselben Grössenrang" zugegen sind, grösstentheils in den Angaben Berthelot's sich nachweisen lassen.

Digitized by Google

Selbstverständlich habe ich meine Controlversuche auch auf das Natriumsulfat ausgedehnt, und es hat sich dadurch herausgestellt, dass sich die Lösungswärme desselben mit dem physischen Zustande des Körpers ändert, sie ist bedeutend höher für das geschmolzene und dann pulverisirte Salz, als für das durch Verwitterung des wasserhaltigen Salzes entstandene sehr lockere, wasserfreie Salz. Das Detail der Versuche ist unter No. 1114—1121 gegeben. Das wasserfreie Salz wurde auf zweierlei Art dargestellt, erstens durch Verwitterung von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ über Kalk und nachherige Erwärmung, wodurch das Salz, völlig wasserfrei, als sehr trocknes Pulver resultirte; die Lösungswärme dieses Salzes betrug $+ 175^c$. Zweitens wurde erst das Salz $Na_2SO_4 + H_2O$ durch Einsieden einer bei 30^0 gesättigten Lösung von $Na_2SO_4 + 10H_2O$ dargestellt, und das Salz alsdann durch Erhitzen entwässert. Das Salz bildet alsdann ein weniger lockeres Pulver, als das erst besprochene. Die Lösungswärme dieses Salzes betrug als Mittel aus vier Versuchen $+ 233^c$. Endlich wurde wasserfreies Salz geschmolzen, bis es eine völlig wasserhelle Flüssigkeit bildete; hierzu wurde das erste Salz verwendet. Das Gewicht des Salzes, 43,14 Grm., blieb völlig unverändert beim Schmelzen desselben, was die völlige Entwässerung des erstgenannten Salzes beweist. Das geschmolzene, abgekühlte und pulverisirte Salz zeigte eine Lösungswärme von $+ 460^c$, während dasselbe Salz vor der Schmelzung nur $+ 175^c$ zeigte.

Für das völlig wasserfreie Natriumsulfat ist demnach die Lösungswärme $+ 460$, $+ 233$ und $+ 175^c$, je nach dem physischen Zustande; der erste Werth gilt für geschmolzenes Salz, die letzten für verwittertes, demnach sehr poröses Salz. Hr. Berthelot giebt den Werth $+ 760^c$, der demnach wahrscheinlich um 300^c zu hoch ist, falls er geschmolzenes Salz untersucht hat, widrigenfalls würde die Differenz sich noch höher herausstellen. Dass der von mir im Jahre 1869 gefundene, im Jahre 1873 publicirte Werth $- 60^c$ zu niedrig ausgefallen ist, dürfte vielleicht darin begründet sein, dass das Salz nicht völlig wasserfrei

Digitized by Google

gewesen ist; denn 1 Procent, d. h. 0,08 Mol. Wasser im Salz ändern schon die Wärmetönung um — 190ᶜ.

Bezüglich der Genauigkeit der von mir gefundenen Werthe habe ich l. c. (im Original, Pogg. Ann. **140,** 531 und **143,** 355) angegeben, dass alle mehrzifferigen Werthe eine Unsicherheit in den beiden letzten Ziffern enthalten, weil diese sich nur als Mittelzahl vieler einzelner Versuche feststellen lassen. Deshalb habe ich auch in allen meinen Werthen die letzte Ziffer durch eine Null ersetzt. Die Genauigkeit, welche ich damals in Anspruch nahm, ist demnach $\pm 100^c$ für 4ziffrige Werthe und 1 Procent für grössere Zahlen, wenn die Werthe nicht, ihrer Wichtigkeit halber, durch eine grössere Anzahl von Versuchen gemessen worden sind. Dass Hr. Berthelot bei Weitem nicht diesen Grad von Genauigkeit erreicht hat, geht aus den oben besprochenen Versuchen deutlich hervor.

Die Beobachtungen habe ich unten in tabellarischer Form gegeben, und zwar bezeichnet

- n das Gewicht des zu lösenden Salzes als Bruchtheil eines Moleküls ausgedrückt (H = 1 Grm.);
- a das zur Lösung benutzte Gewicht Wasser in Grammen;
- p den Wasserwerth des Calorimeters (5 bis 9,7 Grm.);
- t_1 und t_2 die Temperatur des Wassers vor und nach der Lösung des Salzes;
- R die Wärmetönung auf's Molekül berechnet, d. h. auf das durch die benutzte Formel ausgedrückte Molekulargewicht in Grammen berechnet.

Der letzte Werth resultirt aus der Gleichung

$$R = \frac{1}{n}(a + p)(t_2 - t_1).$$

Die zur Lösung eines Moleküls des Salzes benutzte Wassermenge ist gewöhnlich 200 oder 400 Moleküle, je nachdem das Salz 1 oder 2 Aequivalente Metall enthält. Die Quantität ist jedem Salze in der im Abschnitte B enthaltenen Tafel beigefügt.

Digitized by Google

Nitrate.

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1067	$LiNO_3$	1/3	606	20,100	20,260	+ 291°
1068				20,075	20,240	+ 300
1069	$NaNO_3$	1/4	909,7	18,300	16,910	— 5057
1070			909,7	18,212	16,830	— 5028
1071			908	18,530	17,150	— 5012
1072	KNO_3	1/4	909,7	18,300	15,950	— 8550
1073				17,987	15,655	— 8486
1074				18,170	15,829	— 8514
1075	$AmNO_3$	1/4	909,7	18,110	16,375	— 6313
1076				18,105	16,365	— 6331
1077	$AgNO_3$	1/6	607	18,765	17,275	— 5426
1078				18,700	17,200	— 5463
1079	PbN_2O_6	1/12	607	19,067	18 025	— 7590
1080		1/12	607	19,030	17,985	— 7612
1081		1/8	908	18,670	17,620	— 7627
1082	SrN_2O_6	1/12	607	18,885	18,250	— 4624
1083				18,785	18,150	— 4624
1084	CaN_2O_6	1/12	606	15,905	16,450	+ 3963
1085				15,940	16,480	+ 3927
1086	$SrN_2O_6 + 4H_2O$	1/12	609	19,662	17,980	—12292
1087				19,785	18,100	—12313
1088				20,340	18,660	—12277
1089	$CaN_2O_6 + 4H_2O$	1/12	609	19,790	18,800	— 7235
1090				19,820	18,825	— 7271
1091	$CdN_2O_6 + 4H_2O$	1/12	606	19,200	18,505	— 5054
1092				19,275	18,585	— 5018
1093	$CdN_2O_6 + H_2O$	1/12	606	17,870	18,440	+ 4145
1094				17,100	17,680	+ 4218
1095	$MgN_2O_6 + 6H_2O$	1/12	606	18,010	17,425	— 4254
1096				17,900	17,325	— 4181
1097	$ZnN_2O_6 + 6H_2O$	1/12	606	18,545	17,740	— 5854
1098				18,556	17,755	— 5825
1099	$NiN_2O_6 + 6H_2O$	1/12	606	18,345	17,320	— 7454
1100				18,360	17,330	— 7490
1101	$CoN_2O_6 + 6H_2O$	1/12	606	18,380	17,705	— 4909
1102				18,800	18,110	— 5018
1103	$CuN_2O_6 + 6H_2O$	1/12	606	17,975	16,510	—10650
1104				18,520	17,040	—10763

Digitized by Google

Sulfate.

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1105	$Li_2SO_4 + H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,512	18,980	+ 3403^c
1106				17,585	18,055	+ 3418
1107	Li_2SO_4	$^1/_6$	606	19,555	21,220	+ 6054
1108				19,610	21,270	+ 6036
1109	K_2SO_4	$^1/_8$	909,7	17,978	17,105	— 6354
1110				17,925	17,045	— 6404
1111	Am_2SO_4	$^1/_8$	909,7	18,207	17,880	— 2379
1112			909,7	18,182	17,857	— 2365
1113			908,0	18,438	18,112	— 2368
1114	Na_2SO_4 1)	$^1/_{10}$	727	17,000	17,060	+ 436
1115				17,612	17,678	+ 480
1116	Na_2SO_4 2)	$^1/_{10}$	727	18,065	18,100	+ 254
1117				18,022	18,050	+ 204
1118				17,210	17,240	+ 218
1119				17,190	17,225	+ 254
1120	Na_2SO_4 3)	$^1/_{10}$	727	18,602	18,625	+ 167
1121				18,570	18,595	+ 182
1122	$Na_2SO_4 + 1,10\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	18,585	18,295	— 2109
1123				18,085	17,800	— 2072
1124	$Na_2SO_4 + 10\ H_2O$	$^1/_{12}$	607	18,260	15,685	—18756
1125				18,220	15,645	—18756
1126	$MgSO_4$	$^1/_{12}$	606	16,085	18,880	+20326
1127				16,225	19,005	+20216
1128	$MgSO_4 + 1,102\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	17,020	18,810	+13016
1129				17,162	18,970	+13148
1130	$MgSO_4 + 7\ H_2O$	$^1/_{12}$	607	19,825	19,300	— 3818
1131				18,120	17,600	— 3781
1132	$ZnSO_4$	$^1/_{12}$	606	16,600	19,135	+18434
1133				16,050	18,580	+18396
1134	$ZnSO_4 + 1,134\ H_2O$	$^1/_{12}$	606	17,735	19,055	+ 9600
1135				17,780	19,110	+ 9672
1136	$ZnSO_4 + 7\ H_2O$	$^1/_{12}$	607	18,510	17,925	— 4260
1137				18,480	17,900	— 4224
1138	$FeSO_4 + 7\ H_2O$	$^1/_{12}$	607	18,520	17,900	— 4515
1139				18,500	17,880	— 4515

1) Geschmolzenes Salz.

2) Aus $Na_2SO_4 + H_2O$ durch Erhitzen dargestellt.

3) Aus $Na_2SO_4 + 10\ H_2O$ durch Verwitterung und späteres Erhitzen dargestellt.

Digitized by Google

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1140	$Mn SO_4$	1/12	606	18,528	20,420	+13758[c]
1141				17,585	19,485	+13817
1142	$Mn SO_4 + 1,05 H_2O$	1/12	606	17,390	18,450	+ 7708
1143				17,390	18,455	+ 7744
1144	$Mn SO_4 + 5 H_2O$	1/8	909,7	18,855	18,860	+ 36
1145				18,828	18,835	+ 50
1146		1/12	606	17,652	17,660	+ 58
1147				17,680	17,685	+ 36
1148	$Cu SO_4$	1/12	606	15,700	17,870	+15780
1149				15,860	18,035	+15816
1150	$Cu SO_4 + 1,03 H_2O$	1/12	606	16,012	17,280	+ 9222
1151				16,210	17,480	+ 9235
1152	$Cu SO_4 + 5 H_2O$	1/12	608	18,565	18,185	— 2772
1153				18,583	18,202	— 2779
1154		1/8	909,7	19,335	18,960	— 2728
1155				18,484	18,111	— 2714
1156	$Be SO_4 + 4 H_2O$	1/12	608	17,940	18,085	+ 1057
1157				17,702	17,847	+ 1057
1158				18,100	18,255	+ 1130
1159				18,000	18,155	+ 1130
1160	$Cd SO_4$	1/12	606	16,300	17,775	+10726
				16,300	17,780	+10763
1161	$Cd SO_4 . 0,918 H_2O$	1/12	606	16,612	17,500	+ 6158
				17,938	18,820	+ 6414
1162	$Cd SO_4 . 2,661 H_2O$	1/12	606	17,365	17,730	+ 2654
				17,445	17,815	+ 2691
1163	$Y_2 (SO_4)_3 . 8,04 H_2O$	1/24	908	18,265	18,755	+10680
1164	$Di_2 (SO_4)_3 . 8,82 H_2O$	1/24	908	17,930	18,220	+ 6320
1164a	$Ce_2 (SO_4)_3 . 4,4 H_2O$	1/24	908	19,340	20,080	+16126

Die Versuche mit $Ni SO_4 . 7 H_2O$, $Co SO_4 . 7 H_2O$, $Tl_2 SO_4$ und $Ag_2 SO_4$ sind schon früher als No. 865—868 753—754 und 821—822 mitgetheilt.

Dithionate.

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1165	$K_2 S_2 O_6$	1/20	454	18,560	17,125	—13030[c]
1166				19,005	17,575	—12934

Digitized by Google

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1167	$Na_2S_2O_6 + 0{,}10\ H_2O$	1/12	606	19,655	18,873	— 5687c
1168				19,762	18,980	— 5687
1169	$Na_2S_2O_6 + 2\ H_2O$	1/12	606	18,475	16,870	—11671
1170				18,970	17,370	—11635
1171	$Ag_2S_2O_6 + 2\ H_2O$	1/12	606	18,305	16,890	—10290
1172				18,620	16,185	—10435
1173	$BaS_2O_6 + 2\ H_2O$	1/8	909,7	18,553	17,600	— 6936
1174				18,932	17,980	— 6929
1175	$SrS_2O_6 + 4\ H_2O$	1/12	606	18,815	17,540	— 9272
1176				18,880	17,610	— 9235
1177	$CaS_2O_6 + 4\ H_2O$	1/12	606	18,395	17,300	— 7962
1178				18,490	17,393	— 7980
1179	$PbS_2O_6 + 4\ H_2O$	1/12	606	18,070	16,900	— 8508
1180				18,680	17,500	— 8581
1181	$MgS_2O_6 + 6\ H_2O$	1/12	606	20,270	19,855	— 3018
1182				19,700	19,300	— 2909
1183	$MnS_2O_6 + 6\ H_2O$	1/12	606	19,250	18,982	— 1948
1184				19,205	18,943	— 1905
1185	$ZnS_2O_6 + 6\ H_2O$	1/12	606	18,633	18,325	— 2240
1186	$NiS_2O_6 + 6\ H_2O$	1/12	606	19,042	18,705	— 2449
1187				18,920	18,590	— 2400
1188	$CuS_2O_6 + 5\ H_2O$	1/12	606	18,170	17,500	— 4870

Carbonate, Phosphate u. s. w.

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1189	K_2CO_3	1/12	606	16,680	17,570	+ 6472c
1190				16,610	17,505	+ 6508
1191	$K_2CO_3 + 1/2\ H_2O$	1/12	606	17,565	18,155	+ 4290
1192				17,462	18,050	+ 4276
1193	$K_2CO_3 + 3/2\ H_2O$	1/12	606	18,055	18,005	— 364
1194				17,985	17,930	— 400
1195	Na_2CO_3	1/12	606	18,120	18,900	+ 5672
1196				18,100	18,870	+ 5600
1197	$Na_2CO_3 + H_2O$	1/12	606	17,850	18,160	+ 2254
1198				17,870	18,180	+ 2254
1199	$Na_2CO_3 + 10\ H_2O$	1/12	606	19,840	17,620	—16143
1200				19,800	17,575	—16179

Digitized by Google

No.	Salz.	n	a + p	t_1	t_2	R
1201	$Na_4P_2O_7$	$^1/_{24}$	606	16,880	17,700	+11926[c]
1202				16,925	17,735	+11780
1203	$Na_4P_2O_7 + 10\,H_2O$	$^1/_{24}$	606	19,745	18,945	−11635
1204				19,655	18,850	−11708
1205	Na_2HPO_4	$^1/_{12}$	606	17,550	18,330	+ 5672
1206				17,630	18,400	+ 5600
1207	$Na_2HPO_4 + 2{,}02\,H_2O$	$^1/_{12}$	606	17,685	17,620	− 473
1208				17,745	17,690	− 399
1209	$Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$	$^1/_{12}$	606	19,870	16,730	−22834
1210				20,150	17,012	−22820
1211	$AmNaHPO_4 + 4\,H_2O$	$^1/_{16}$	908	20,685	19,945	−10751
1212				20,600	19,860	−10751
1213	$Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$	$^1/_{10}$	728	19,805	18,250	−11320
1214				20,415	18,845	−11430
1215	$K_2S_3O_6$	$^1/_{12}$	757	18,355	16,900	−13217
1216				18,765	17,325	−13081
1217	$K_2S_4O_6$	$^1/_{12}$	757	19,000	17,625	−12490
1218				18,942	17,570	−12463
1219	$K_2Mn_2O_8$	$^1/_{20}$	908	18,670	17,530	−20700
1220				18,580	17,430	−20880
1221	$KBrO_3$	$^1/_6$	606	20,805	18,115	− 9781
1222				20,900	18,220	− 9745
1223	KCl	$^1/_4$	900	18,540	17,325	− 4413
1224	KBr	$^1/_4$	900	18,645	17,250	− 5066

B. Tabellarische Zusammenstellung der für die Lösungswärme der Nitrate, der Sulfate, der Dithionate und einiger anderen Salze gefundenen Werthe.

In den folgenden Tafeln habe ich die von mir gefundene Lösungswärme der Nitrate, Sulfate, Dithionate u. s. w. zusammengestellt, und zwar enthält die erste Spalte die für das Salz angenommene Molekularformel, für welche die Lösungswärme berechnet ist. Die zweite Spalte enthält die Wassermenge der sich bildenden Lösung in Molekülen ausgedrückt; die zur Lösung der Salze benutzte Wassermenge ist demnach bei den wasserhaltigen Salzen

Digitized by Google

um diejenige des Salzes geringer als bei der Lösung von wasserfreien Salzen. Wenn z. B. für $Sr N_2 O_6$ und $SrN_2 O_6 + 4 H_2O$ die Wassermenge der Lösung 400 Mol. beträgt, so ist die zur Lösung des letztgenannten Salzes benutzte Wassermenge nur 396 Mol., weil das Krystallwasser den Rest giebt. Die dritte Spalte enthält die Lösungswärme des Salzes bei der Temperatur des Versuches, welche bei allen meinen Versuchen sich nicht weit von 18° entfernt. Die vierte Spalte enthält das Resultat der Analyse der wasserhaltigen Salze, indem die in den Salzen gefundene Anzahl Wassermoleküle angegeben ist. Schon oben habe ich mitgetheilt, dass ich genau darauf Acht gegeben habe, dass der Wassergehalt des Salzes nicht kleiner als der normale werde, weil sonst das Resultat sehr ungenau wird.

Radikal.	Formel.	Wassermoleküle d. Lösung.	Lösungswärme bei 18°.	Wassermolek. nach der Analyse.
Kalium	$K N O_3$	200	− 8520 c	
	$K Cl O_3$	400	−10040	
	$K Br O_3$	200	− 9760	
	$K_2 C O_3$	400	+ 6490	
	$K_2 CO_3 . {}^1/_2 H_2O$	400	+ 4280	0,507 Mol.
	$K_2 CO_3 . {}^3/_2 H_2O$	400	− 380	1,550
	$K_2 SO_4$	400	− 6380	
	$K_2 S_2 O_6$	500	−13010	
	$K_2 S_3 O_6$	500	−12460	
	$K_2 S_4 O_6$	500	−13150	
	$K_2 Cr_2 O_7$	400	−16700	
	$K_2 Mn_2 O_8$	1000	−20790	
Natrium	$Na N O_3$	200	− 5030	
	$Na_2 CO_3$	400	+ 5640	
	$Na_2 CO_3 . H_2O$	400	+ 2250	1,00
	$Na_2 CO_3 . 2 H_2O$	400	− 70	
	$Na_2 CO_3 . 10 H_2O$	400	−16160	10,03
	$Na_2 S_2 O_3 . 5 H_2O$	400	−11370	
	$Na_2 SO_4$	400	+ 460	geschmolz. Salz.
		400	+ 170	verwittertes Salz.

Digitized by Google

Radikal.	Formel.	Wasser-moleküle z. Lösung.	Lösungs-wärme bei 18°.	Wassermolek. nach der Analyse.
Natrium	$Na_2 SO_4 . H_2O$	400	— 1900	
	$Na_2 SO_4 . 10 H_2O$	400	—18760	10,00 Mol.
	$Na_2 H PO_4$	400	+ 5640	
	$Na_2 H PO_4 . 2 H_2O$	400	— 390	
	$Na_2 H PO_4 . 12 H_2O$	400	—22830	12,09
	$Na_2 Am H PO_4 . 4 H_2O$	800	—10750	
	$Na_2 S_2 O_6$	400	— 5370	
	$Na_2 S_2 O_6 . 2 H_2O$	400	—11650	2,13
	$Na_4 P_2 O_7$	800	+11850	
	$Na_4 P_2 O_7 . 10 H_2O$	800	—11670	10,27
Lithium	$Li NO_3$	100	+ 300	
	$Li_2 SO_4$	200	+ 6050	
	$Li_2 SO_4 . H_2O$	400	+ 3410	1,10
Barium	$Ba SO_4$	—	— 5580	
	$Ba N_2 O_6$	400	— 9400	
	$Ba Cl_2 O_6 + H_2O$	600	—11240	No. 969—971
	$Ba S_2 O_6 . 2 H_2O$	400	— 6930	2,00 Mol.
	$Ba (PO^2 H^2)^2 . H^2O$	800	+ 290	No. 974
	$Ba (C^2 H^5 SO^4)^2 . 2 H^2O$	800	— 4970	No. 975—978
Strontium	$Sr N_2 O_6$	400	— 4620	
	$Sr N_2 O_6 . 4 H_2O$	400	—12300	4,02 Mol.
	$Sr S_2 O_6 + 4 H_2O$	400	— 9250	4,16
Calcium	$Ca N_2 O_6$	400	+ 3950	
	$Ca N_2 O_6 . 4 H_2O$	400	— 7250	4,20
	$Ca S_2 O_6 . 4 H_2O$	400	— 7970	4,14
Magnesium	$Mg SO_4$	400	+20280	
	$Mg SO_4 . H_2O$	4 0	+13300	
	$Mg SO_4 . 7 H_2O$	400	— 3800	7,00
	$Mg N_2 O_6 . 6 H_2O$	400	— 4220	6,06
	$Mg S_2 O_6 . 6 H_2O$	400	— 2960	6,22
Zink	$Zn SO_4$	400	+18430	
	$Zn SO_4 . H_2O$	400	+ 9950	
	$Zn SO_4 . 7 H_2O$	400	— 4260	7,00
	$Zn N_2 O_6 . 6 H_2O$	400	— 5840	5,94
	$Zn S_2 O_6 . 6 H_2O$	400	— 2420	6,08

Digitized by Google

Radikal.	Formel.	Wassermoleküle d. Lösung.	Lösungswärme bei 18⁰.	Wassermolek. nach der Analyse.
Cadmium	$Cd\,SO_4$	400	+ 10740 c	
	$Cd\,SO_4 . H_2O$	400	+ 6050	
	$Cd\,SO_4 . {}^8/_3\,H_2O$	400	+ 2660	2,66 Mol.
	$Cd\,N_2\,O_6 . H_2O$	400	+ 4180	1,00
	$Cd\,N_2\,O_6 . 4\,H_2O$	400	— 5040	4,19
Mangan	$Mn\,SO_4$	400	+ 13790	
	$Mn\,SO_4 . H_2O$	400	+ 7820	
	$Mn\,SO_4 . 5\,H_2O$	400	+ 40	5,02
	$Mn\,S_2\,O_6 . 6\,H_2O$	400	— 1930	6,04
Eisen	$Fe\,SO_4 . 7\,H_2O$	400	— 4510	
Kobalt	$Co\,SO_4 . 7\,H_2O$	800	— 3570	7,10
	$Co\,N_2\,O_6 . 6\,H_2O$	400	— 4960	6,08
Nickel	$Ni\,SO_4 . 7\,H_2O$	800	— 4250	7,03
	$Ni\,N_2\,O_6 . 6\,H_2O$	400	— 7470	5,93
	$Ni\,S_2\,O_6 . 6\,H_2O$	400	— 2420	6,08
Kupfer	$Cu\,SO_4$	400	+ 15800	
	$Cu\,SO_4 . H_2O$	400	+ 9320	
	$Cu\,SO_4 . 5\,H_2O$	400	— 2750	5,00
	$Cu\,N_2\,O_6 . 6\,H_2O$	400	—10710	6,01
	$Cu\,S_2\,O_6 . 5\,H_2O$	400	— 4870	5,00
Blei	$Pb\,N_2\,O_6$	400	— 7610	
	$Pb\,S_2\,O_6 . 4\,H_2O$	400	— 8540	4,14
Thallium	$Tl\,NO_3$	300	— 9970	
	$Tl_2\,SO_4$	800	— 8280	
Silber	$Ag\,NO_3$	200	— 5440	
	$Ag_2\,SO_4$	1400	— 4480	
	$Ag_2\,S_2\,O_6 . 2\,H_2O$	400	—10360	2,38
Beryllium	$Be\,SO_4 . 4\,H_2O$	400	+ 1100	4,00
Yttrium	$Y_2\,(SO_4)_3 . 8\,H_2O$	1200	+ 10680	8,04
Didym	$Di_2\,(SO_4)_3 . 8\,H_3O$	1200	+ 6320	8,82

Digitized by Google

Radikal.	Formel.	Wasser-moleküle d. Lösung.	Lösungs-wärme bei 18°.	Wassermolek. nach der Analyse.
Cerium	$Ce_2(SO_4)_3 . 4,4 H_2O$	1200	+ 16130°	4,38 Mol.
Ammon	$Am NO_3$	200	— 6320	
	$Am_2 SO_4$	400	— 2370	

Die Lösungswärme der ein Molekül Wasser enthaltenden Sulfate von Natrium, Magnesium, Mangan, Zink, Kupfer und Cadmium ist aus den entsprechenden Versuchsresultaten durch Interpolation berechnet, weil der Wassergehalt dieser Salze etwas von 1 Molekül differirt, wie das bei den Versuchen angegebene Resultat der Analyse zeigt. Ueber die Art, wie die Interpolation durchgeführt ist, werde ich in meiner nächsten Abhandlung sprechen.

C. Theoretische Betrachtungen über die Lösungswärme der Amphid- und der Haloidsalze.

Die wasserfreien Salze zeigen bald eine positive, bald eine negative Lösungswärme, und zwar gelten für die Salze ganz dieselben Gesetze, wie für die Haloidverbindungen, wenigstens soweit die Untersuchung durchgeführt ist. Die in meiner vorhergehenden Abhandlung über die Lösungswärme der Haloidverbindungen entwickelten Sätze können deshalb folgende allgemeine Form erhalten:

a. Diejenigen wasserfreien Salze, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, die sich in Wasser mit Wärmeentwickelung lösen, bilden krystallisirte Verbindungen mit Wasser (oder werden vollständig zersetzt).

b. Diejenigen Salze, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen, welche keine krystallisirte Verbindungen mit Wasser bilden (auch nicht vollständig zersetzt werden), lösen sich mit Wärmeabsorption in Wasser.

Die Umkehrung des letzten Satzes ist eben so wenig für die Salze, als für die Haloidverbindungen gestattet; d. h. man darf nicht annehmen, dass eine wasserfreie Verbindung, die sich mit Wärmeabsorption in Wasser löst, keine Verbindungen mit Wasser bildet, denn es giebt einige Verbindungen, z. B. $NaBr$, SrN_2O_6 und $Na_2S_2O_6$, die sich sowohl mit Wärmeabsorption in Wasser lösen, als auch mit diesem krystallisirte Verbindungen bilden. Die positive Lösungswärme ist aber stets ein Kennzeichen einer Affinität zum Wasser, welche Verbindungen mit demselben hervorbringen kann.

Die Kaliumsalze sind grösstentheils wasserfrei; selbst die Kalisalze der Chlorsäure und der Thionsäuren, welche Säuren sonst nur wasserhaltige Salze bilden, sind wasserfrei. Die Lösungswärme der Kalisalze ist deshalb gewöhnlich stark negativ. Von den untersuchten 10 Kalisalzen hat nur das Kaliumcarbonat als wasserfreies Salz eine positive Lösungswärme, verbindet sich aber auch leicht mit Wasser.

Die Natriumsalze zeigen eine grössere Affinität für Wasser, als die Kaliumsalze, und es giebt deshalb mehrere wasserfreie Natriumsalze, die sich mit Wärmeentwicklung in Wasser lösen; z. B. das kohlensaure, das schwefelsaure, das phosphorsaure, das pyrophosphorsaure, das borsaure Salz.

Die wasserfreien Salze der Metalle der Magnesiumgruppe haben alle eine positive Lösungswärme und verbinden sich leicht mit Wasser, während viele Salze des Bleies, des Thalliums und Silbers keine Hydrate bilden und sich deshalb mit Wärmeabsorption lösen.

Von den wasserhaltigen Salzen löst sich die Mehrzahl mit Wärmeabsorption, doch giebt es viele, die sich mit Wärmeentwicklung lösen. Es scheint dieses darauf hinzudeuten, dass sie nicht mit Wasser gesättigt sind, und dass wasserreichere Verbindungen noch darzustellen sind. Positive Lösungswärme besitzen z. B. $Li_2SO_4 . H_2O$, $BeSO_4 . 4H_2O$, die Sulfate des Yttriums, Didyms und Ceriums. Beim $MnSO_4 . 5H_2O$ ist die Lösungswärme schwach

Digitized by Google

positiv (+40^c); bekanntlich existirt aber eine wasserreichere Verbindung, $Mn SO_4 . 7 H_2O$.

Die Wärmetönung der Hydratbildung der Salze ist selbstverständlich sehr verschieden gross, theils von der Anzahl Wassermoleküle, theils von der Natur des Salzes abhängig; sie resultirt bekanntlich als Differenz zwischen der Lösungswärme des wasserfreien und des wasserhaltigen Salzes, und in der Art sind die folgenden Zahlen berechnet.

	Hydratwärme		Hydratwärme
$(Na^2HPO^4, 12 H^2O)$	28470^c	$(Mn SO_4, 5 H^2O)$	13750^c
$(Na^4 P^2 O^7, 10 H^2O)$	23520	$(Ca N^2 O^6, 4 H^2O)$	11200
$(Na^2 CO^3, 10 H^2O)$	21800	$(Sr N^2 O^6, 4 H^2O)$	7680
$(Na^2 SO^4, 10 H^2O)$	19220	$(Cd SO^4, 8/3 H^2O)$	8080
$(Mg SO^4, 7 H^2O)$	24070	$(Na^2 S^2 O^6, 2 H^2O)$	6280
$(Zn SO^4, 7 H^2O)$	22660	$(K^2 CO^3, 3/2 H^2O)$	6870
$(Cu SO^4, 5 H^2O)$	18550	$(Li^2 SO^4, H^2O)$	2640

Die Salze sind nach der Anzahl Wassermoleküle, welche sie binden, geordnet. Die Wärmetönung der Hydratbildung steigt mit der Anzahl Wassermoleküle, welche gebunden werden, weil das Wasser aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht; aber gleichzeitig hat auch die Natur des Salzes einen Einfluss auf die Grösse derselben. Ich werde in meiner nächsten Abhandlung dieses Thema ausführlich behandeln.

Regelmässigkeiten in der Grösse der Lösungswärme der Salze sind anscheinend nicht zugegen, doch zeigt sich bei einer näheren Untersuchung, dass solche bestehen; sie zeigen sich nämlich nicht in der absoluten Grösse, sondern in den Differenzen der Lösungswärme verwandter Salze. Schon früher habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die Differenz der Lösungswärme gleicher Aequivalente der wasserfreien Nitrate und Sulfate des Kaliums, Natriums, Thalliums und Ammoniums annähernd dieselbe ist; nämlich:

Digitized by Google

	R = K	R = Na	R = Tl	R = NH_4
R_2SO_4	— 6380^c	+ 460^c	— 8280^c	— 2370^c
$R_2N_2O_6$	— 17040	— 10060	— 19940	— 12640
Differenz	10660	10520	11660	10270^c

Die Haloidverbindungen zeigen aber grosse Regelmässigkeit in der Differenz der Lösungswärme analoger Verbindungen; schon früher (Abhandlung XXIV, dies. Journ. [2] **15**, 469) habe ich darauf aufmerksam gemacht, werde aber hier diese Regelmässigkeiten in grösserer Ausdehnung zeigen.

Kalium und Natrium. Die Lösungswärme der Natriumverbindungen ist stets grösser, d. h. sie ist weniger stark negativ oder stärker positiv als diejenige der Kaliumverbindungen. Die speciellen Werthe sind in meinen Tafeln enthalten (dies. Journ. [2] **16**, 328); ich gebe hier nur die fraglichen Differenzen der Lösungswärme:

$$Na^2Cl^2 - K^2Cl^2 = 6520 = 2 . 3260^c$$
$$Na^2Br^2 - K^2Br^2 = 9780 = 3 . 3260$$
$$Na^2J^2 - K^2J^2 = 12660 = 4 . 3165$$
$$Na^2PtCl^6 - K^2PtCl^6 = 22300 = 7 . 3186$$
$$Na^2PtBr^6 - K^2PtBr^6 = 22250 = 7 . 3179.$$

Die Differenz zwischen der Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Natriums und derjenigen der Kaliumverbindungen verhält sich demnach wie 2:3:4.

Blei und Silber. In einer Abhandlung über die Neutralisation (dies. Journ. [2] **13**, 270) habe ich die Lösungswärme der Haloidverbindungen des Bleies und des Silbers angegeben. Aus diesen folgt nun als Differenz der Lösungswärme:

$$PbCl^2 - Ag^2Cl^2 = 24900 = 4 . 6225^c$$
$$PbBr^2 - Ag^2Br^2 = 30160 = 5 . 6032$$
$$PbJ^2 - Ag^2J^2 = 36400 = 6 . 6067.$$

Die Differenzen der Lösungswärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Bleies und derjenigen des Silbers verhalten sich demnach wie 4:5:6, und die Constante

Digitized by Google

ist etwa das Doppelte derjenigen, welche Natrium und Kalium zeigten. Wenn man sich erinnert, dass nur die Lösungswärme des Chlorbleies und des Brombleies direct gemessen ist, während die übrigen vier Werthe in theoretischer Art abgeleitet sind (vergl. die besprochene Abhandlung), darf wohl die sich hier herausstellende Analogie als eine Stütze für die Richtigkeit der Schlüsse dienen, welche mich zur Berechnung der Lösungswärme des Jodbleies und des Chlor-, Brom- und Jodsilbers leiteten.

Lithium und Natrium. Von den Haloidverbindungen des Lithiums habe ich nur das Chlorlithium untersucht; die Differenz zwischen der Lösungswärme desselben und derjenigen des Chlornatriums ist:

$$Li^2\,Cl^2 - Na^2\,Cl^2 = 19240 = 6\,.\,3207^c$$
$$Na^2\,Cl^2 - K^2\,Cl^2 = 6520 = 2\,.\,3260.$$

Die Differenz ist demnach das Dreifache derjenigen, welche zwischen Chlornatrium und Chlorkalium stattfindet.

Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Die Differenz der Lösungswärme der wasserfreien Chlorverbindungen ist folgende:

$$Mg\,Cl^2 - Ca\,Cl^2 = 18510 = 6\,.\,3085^c$$
$$Ca\,Cl^2 - Sr\,Cl^2 = 6270 = 2\,.\,3135$$
$$Sr\,Cl^2 - Ba\,Bl^2 = 9070 = 3\,.\,3023.$$

Für wasserhaltige Verbindungen mit derselben Anzahl Wassermoleküle findet man:

$$Ca\,Cl^2\,.\,6\,H^2O - Sr\,Cl^2\,.\,6\,H^2O = 3160 = 1\,.\,3160^c$$
$$Ca\,Br^2\,.\,6\,H^2O - Sr\,Br^2\,.\,6\,H^2O = 6110 = 2\,.\,3055.$$

Kupfer, Barium und Zinn zeigen folgende Differenzen:

$$Cu\,Cl^2 - Ba\,Cl^2 = 9010 = 3\,.\,3003^c$$
$$Cu\,Br^2 - Ba\,Br^2 = 3270 = 1\,.\,3270$$
$$Cu\,Cl_2\,.\,2\,H^2O - Ba\,Cl^2\,.\,2\,H^2O = 9140 = 3\,.\,3047$$
$$Cu\,Cl_2\,.\,2\,H^2O - Sn\,Cl^2\,.\,2\,H^2O = 9580 = 3\,.\,3193.$$

Zink und Cadmium. Die Lösungswärme der Haloidverbindungen des Zinks ist bedeutend grösser als diejenige der Cadmiumverbindungen. Die Differenzen sind die folgenden:

Digitized by Google

$$Zn\,Cl^2 - Cd\,Cl^2 = 12620 = 4\,.\,3155^c$$
$$Zn\,Br^2 - Cd\,Br^2 = 14590^c$$
$$Zn\,J^2 - Cd\,J^2 = 12270 = 4\,.\,3068.$$

Aluminium, Eisen und Gold. Die Lösungswärme der Chloride dieser Metalle, $R^2\,Cl^6$, ist 153690, 63360 und 8900^c, und die Differenzen:

$$Al^2\,Cl^6 - Fe^2\,Cl^6 = 90330 = 5\,.\,18066 = 30\,.\,3011^c$$
$$Fe^2\,Cl^6 - Au^2\,Cl^6 = 54460 = 3\,.\,18153 = 18\,.\,3025.$$

Die Differenzen verhalten sich demnach wie 5:3 oder sind das Dreissig- und Achtzehnfache der Constanten.

Phosphor, Arsen und Antimon. Auch bei den Trichloriden dieser Körper zeigt sich ein ähnliches Verhalten:

$$P\,Cl^3 - As\,Cl^3 = 47560 = 5\,.\,9512 = 15\,.\,3171^c$$
$$As\,Cl^3 - Sb\,Cl^3 = 9410 = 1\,.\,9410 = 3\,.\,3137.$$

Die Differenzen verhalten sich hier wie 5:1, oder sind das Fünfzehn- und Dreifache der Constanten.

Obgleich wir bis jetzt über die Ursache und die Natur der Wärmetönung bei den chemischen Processen fast ganz unwissend sind, nnd wir deshalb auch keine Erklärung bezüglich der Ursache der oft hervortretenden Regelmässigkeiten in der Wärmetönung geben können, so ist es doch zweckmässig, auf solche Phänomene aufmerksam zu machen. Jedenfalls fördert es die Wissenschaft mehr, die Anzahl solcher eigenthümlichen Phänomene zu vermehren, als auf einigen wenigen derselben unreife Hypothesen zu bauen.

Universitätslaboratorium Kopenhagen,
Februar 1878.

Digitized by Google

Ueber Nitrobenzoësäuren;

von

F. Fittica.

Die folgenden Untersuchungen sind der Abschluss einer Arbeit[1]), auf Grund deren ich zur Ueberzeugung gekommen bin, dass es mehr als drei Reihen Diderivate des Benzols giebt, und mithin die Consequenzen der Kekulé'schen Benzolhypothese nicht vollgültig aufrecht zu erhalten sind.

Seit der Aufstellung der berühmten Sechseckformel des Benzols durch Kekulé[2]) ist bekanntlich eine Reihe von Abhandlungen zu Tage getreten, deren Resultate durch jene eine befriedigende Erklärung fanden, so wie andere, welche sie in ihren Grundpfeilern stützte. Die begeisterten Anhänger[3]) der Benzolhypothese mehrten sich daher von Tag zu Tage, und nur wenige Zweifler und Widersacher kamen auf, unter welchen letzteren hauptsächlich Kolbe zu nennen ist. Ja, es galt schliesslich die Lehre von der Verkettung der Kohlenstoffe im Benzol als Axiom[4]) und als Vermessenheit, dagegen seine Stimme zu erheben.

Die Hypothese mit ihren Grundzügen[5]), ihren Erweiterungen[6]) und ihren Consequenzen ist genügend bekannt. Ich übergehe deshalb die Besprechung derselben hier ebenso, wie die neuerdings beigebrachten Beweise[7]) für die

---

1) Siehe auch die vorläufigen Mittheilungen in den Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 252, 710, 741; 1876, S. 788, 794; 1877, S. 481, 486, 489, 1630.

2) Ann. Chem. Pharm. **137**, 129.

3) Petersen, Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 379.

4) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. **172**, 348, und Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1687.

5) Ann. Chem. Pharm. **137**, 129.

6) Daselbst **162**, 88; siehe auch Michaelis, Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 463.

7) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. **172**, 348; Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1687; daselbst 1870, S. 140; 1872, S. 322; 1875, S. 1209;

Digitized by Google

Gleichwerthigkeit der Wasserstoffe am Benzol, und mache nur auf die Thatsache der directen Ueberführung der einen Reihe Diderivate in die andere, welche durch Kolbe und Ost[1]), sowie Kupferberg[2]) bei den Oxybenzoësäuren bewirkt wurde, aufmerksam.

Im Folgenden werde ich darthun:

1) dass es Körper giebt (Benzoldiderivate), welche nach Art der Benzolabkömmlinge durch einfache Reactionen in einander übergeführt werden können, aber in eine der drei erwähnten Reihen nicht hineinpassen: eine Nitro-, eine Amidobenzoësäure und einen Nitrobenzaldehyd;

2) dass Nitrobenzoësäuren existiren, welche mit der erwähnten Säure und der gewöhnlichen Metanitrobenzoësäure zwar die resp. Schmelzpunkte gemein haben, aber sich durch andere physikalische Eigenschaften erheblich davon unterscheiden.

Endlich beschreibt die Abhandlung die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung über die isomeren Azobenzoësäureäther, sowie molekulare Verbindungen von Nitrobenzoësäure mit Benzoësäure und Nitrobenzoësäure mit Amidobenzoësäure; Verbindungen, welche durch ihre Existenz einen nicht uninteressanten Beitrag zur Kenntniss der molekularen Complexe[3]) liefern dürften. — Ich beginne mit dem Referat über die unter I angeführten Körper.

I. Isomere Nitrobenzoësäuren.

Das Studium der Isomerien bei den Derivaten der Benzoësäure hat eine Reihe wichtiger Abhandlungen zu

---

Wroblewsky, daselbst 1875, S. 573; 1876, S. 1055; Liebermann, daselbst 1876, S. 1778, und 1877, S. 77 und 611; Carstanjen, dies. Journ. 1877 [2] **15**, 398; Ladenburg, Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1218.

[1]) Dies. Journ. 1874 [2] **10**, 451, und 1875 [2] **11**, 24 und 385.

[2]) Daselbst 1876 [2] **13**, 103; siehe auch v. den Velden, daselbst 1877 [2] **15**, 151.

[3]) Wichelhaus, Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 305; Salkowski, daselbst 1876, S. 24.

Digitized by Google

Tage gefördert. Nachdem Mulder[1]) eine Nitrobenzoësäure (Nitrobenzinsäure) durch Kochen von Benzoësäure mit concentrirter Salpetersäure dargestellt hatte, wurde eine zweite isomere Säure, die Paranitrobenzoësäure, von Fischer[2]) aus Toluol erhalten. Eine mit der letzteren identische Säure bekamen Wilbrand und Beilstein[3]) auch durch Oxydation des rohen Nitrotoluols. Beilstein und Kuhberg[4]) erhielten dann noch eine dritte Isomere, die Orthonitrobenzoësäure, aus der Orthonitrozimmtsäure.

Es ist besonders die zuerst erwähnte Säure mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Man fand zur raschen Bereitung grösserer Mengen Substauz die Mulder'sche Methode wenig vortheilhaft und hat deshalb ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure für die Nitrirung angewendet. Darauf hielt es Gerland[5]) für zweckmässig, Benzoësäure mit Salpeter und Schwefelsäure zu behandeln. Ein gleiches Verfahren wendete Ernst an, nur nahm er andere Mischungsverhältnisse. Stillschweigend scheint man dabei vorausgesetzt zu haben, dass stets dieselbe Nitrobenzoësäure und diese nur allein bei allen Bereitungsmethoden gebildet werde, bis neuere Untersuchungen von Griess[6]) darthaten, dass wenigstens die letztere Voraussetzung nicht zutreffend war.

Um den Schmelzpunkt der zuerst erhaltenen Nitrobenzoësäure hat man sich anfänglich weniger bekümmert. Mulder gab ihn zunächst zu 127° an, Fischer[7]) darauf gleichfalls, und Wilbrand und Beilstein[8]) haben diese Zahl citirt; aber eine folgende Angabe von Naumann[9])

---

1) Ann. Chem. Pharm. **34**, 297.

2) Daselbst **127**, 137.

3) Daselbst **128**, 257.

4) Daselbst **163**, 121.

5) Jahresber. der Chemie 1854, S. 414.

6) Ann. Chem. Pharm. **166**, 129. — Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 252.

7) Ann. Chem. Pharm. **127**, 137.

8) Daselbst **128**, 257.

9) Daselbst **133**, 206.

Digitized by Google

verlegt den Schmelzpunkt nach 141 bis 142°. Naumann, welcher die Säure durch Verseifen ihres Aethylesters darstellte, kommt in seiner Abhandlung zu dem Schlusse, dass die Säure von 127° Schmelzpunkt mit Benzoësäure noch verunreinigt gewesen sein müsse, da er fand, dass beim Hinzumischen von Benzoësänre zu seiner Substanz der Schmelzpunkt derselben sich erheblich erniedrigte.

Indessen wurde trotz der Naumann'schen Untersuchungen von einem späteren Beobachter eine Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 128° wiedergefunden und zwar von E. J. Mill's, welcher seine Beobachtungen im December 1865 und September 1866 veröffentlichte[1]). Derselbe beschreibt vier isomere Nitrobenzoësäuren. α-Nitrobenzoësäure nennt er die Substanz, welche aus Benzoësäure beim Kochen mit Salpetersäure entsteht. Sie besass anfänglich den Schmelzpunkt 128°, aber derselbe erhöhte sich, wenn darüber hinaus erhitzt wurde, gewöhnlich auf 134 bis 136°. Ihr Bariumsalz krystallisirte mit 4 Mol. Wasser. β-Nitrobenzoësäure ist der unter dem Namen Paranitrobenzoësäure bekannte Körper, dagegen γ-Nitrobenzoësäure die Naumann'sche Säure, welche Mills indessen nicht rein erhalten zu haben scheint. Letzterer stellte sie dar durch Digestion von Benzoësäure mit Salpeterschwefelsäure bei 100°; die Mutterlauge gab ihm die in Wasser leichter als die vorigen lösliche δ-Nitrobenzoësäure. Letztere kann der Beschreibung nach wohl unzweifelhaft als die heutige Orthonitrobenzoësäure angesehen werden. Es ist zu beklagen, dass Mills sich nur mit der Darstellung dieser Säuren und den Salzen derselben, nicht aber mit den weiteren Abkömmlingen beschäftigt hat, welche sich durch diese Untersuchungen als sehr charakteristisch unterschiedlich, bezüglich der α- und γ-Säure, die bis dahin stillschweigend als identisch angenommen wurden, herausgestellt haben.

Schon vor dem Lesen der Mills'schen Berichte habe ich eine Nitrobenzoësäure von 125 bis 127° Schmelzpunkt

---

[1]) Journ. Chem. Soc. Jahresber. der Chemie 1866, S. 342.

Digitized by Google

aufgefunden und damals[1]), weil ich sie aus einem Nitrobenzoësäuregemisch von 142° Schmelzpunkt abschied, vermuthet, es sei die Naumann'sche Säure eben dieses Gemisch. Diese Vermuthung hat sich in der Folge als irrig erwiesen, da ich im Verlauf meiner fortgesetzten Untersuchungen die Metanitrobenzoësäure (141°) darstellen konnte und als einheitliche Substanz erkannt habe. Seitdem habe ich die Nitrosäure von 127° Schmelzpunkt sorgfältiger studirt und dadurch ihre Isomerie mit den anderen drei bekannten Nitrobenzoësäuren durchaus bestätigt. Sie ist im Folgenden abgehandelt.

1. a) Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° (vierte Nitrobenzoësäure).

Für die Darstellung dieser Säure habe ich anfänglich Methoden befolgt, deren Unzuverlässigkeit sich in der Folge herausgestellt hat, theils durch Beobachtungen Anderer[2]), theils durch meine eigenen. Ich erhielt sie nämlich früher durch Eintragen eines Gemisches von 1 Thl. Benzoësäure mit 2 Thln. Salpeter in 3 Thle. englischer Schwefelsäure und vorsichtiges Erhitzen des Gemisches bis zum beginnenden Schmelzen[3]), sowie dadurch, dass ich in ein Gemenge von 2 Thln. rauchender, aber nicht rother Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Sehwefelsäure 1 Thl. gepulverte Benzoësäure eintrug. Auch durch die Mulder-sche Methode (siehe oben) erhielt ich die Säure, wenn auch in geringer Ausbeute.

Ich konnte mich indess in der Folge davon überzeugen, dass ich statt der zu erwartenden Säure vom Schmelzpunkt 127° die bekannte Metanitrobenzoësäure auf übrigens demselben Wege stets erhielt, wenn ich die zu schmelzende Masse länger als bis zum beginnenden Schmelzen der Hitze überliess, oder das Nitrirungsgemisch

---

1) Vorläufige Mittheilung, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 252.

2) Griess, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 252; Ladenburg, daselbst S. 535.

3) Ernst, Jahresber. der Chemie 1854, S. 414.

Digitized by Google

(Salpeterschwefelsäure) beim Eintragen der Benzoësäure sich höher als 60° erwärmen oder endlich bei der Ueberführung in das Bariumsalz die Nitrosäure mit überschüssigem Barytwasser längere Zeit heiss in Berührung liess. Auch wenn die Concentration der gebrauchten Salpetersäure einem höheren specifischen Gewicht als 1,4 entsprach, machte ich die gleiche Beobachtung. Nahm ich nun in Folge dessen darauf Bedacht, dass (bei Anwendung von Salpeterschwefelsäure) 1) die bei der Nitrirung zu verwendende Salpetersäure kein höheres spec. Gewicht als 1,4 besitze, 2) die Einwirkungstemperatur 60° nicht überschreite, und 3) zur Ueberführung in das Bariumsalz kein kaustisches Barythydrat in Anwendung komme, so erhielt ich eine Säure, welche zwar in ihren chemischen Eigenschaften mit der bei 127° schmelzenden Nitrobenzoësäure übereinstimmte, allein den Schmelzpunkt 136° besass. Dieselbe habe ich durch weitere Untersuchungen als physikalisch isomer mit derjenigen von 127° Schmelzpunkt erkannt, und werde ich sie im nächsten Kapitel behandeln.

Zur Darstellung der Säure vom Schmelzpunkt 127° habe ich nach vielen vergeblichen Versuchen, dieselbe auf directem Wege durch Einhalten gewisser Reactionsbedingungen aus der Benzoësäure sicher zu erhalten, endlich nach folgender zuverlässiger Methode auf indirectem Wege gewonnen. Benzoësäure (1 Mol.) wird in wasser-alkoholfreiem Aether gelöst, und die mit (1 Mol.) Aethylnitrat vermischte Lösung eingetröpfelt in concentrirte, nicht rauchende Schwefelsäure. Wenn dabei die Temperatur des Reactionsgemisches auf 50° gestiegen ist, so erhält man es durch Abkühlen bis zum vollendeten Eintropfen auf diesen Punkt und erwärmt nachher im 50° warmen Wasserbade, um sie stetig zu machen und zwar so lange, bis die Masse beim Abkühlen nicht mehr erstarrt. Darauf giesst man in Wasser, hebt die aufschwimmende ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether und wäscht die so gewonnene ölige oder halbfeste Masse mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron in der Wärme. Hierdurch scheidet sich ein Oel von einer alkalischen Schicht.

Digitized by Google

Jenes besteht aus einem Gemenge von Benzoësäureäther und einem neuen Körper (Benzoënitrobenzoësäureäther, siehe weiter unten), während diese die vierte Nitrobenzoësäure enthält. Um sie zu gewinnen, zersetzt man die alkalische Lösung durch Salzsäure, krystallisirt die ausfallende Masse mit Hilfe von Thierkohle um und verwandelt sie durch kohlensaures Barium in ein Bariumsalz. Dieses besteht zum grössten Theil aus benzoësaurem und zum Uebrigen aus nitrobenzoësaurem Barium der Säure von 127° Schmelzpunkt. Um dieselbe rein zu gewinnen, verfährt man so, dass man die aus der heissen Auflösung des Salzgemisches, wie man sie durch Sättigen der Rohmasse in der Hitze und Filtration erhält, beim Erkalten abgeschiedenen Krystalle so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure keine, von Schwefelsäure nur eine fast unmerkliche Abscheidung kund giebt. Dadurch wird das benzoësaure Barium, welches schon in kaltem Wasser leicht löslich ist, vollständig entfernt und das in kaltem Wasser fast unlösliche nitrobenzoësaure Barium fast sämmtlich zurückgehalten. Letzteres zeigt gelbliche Nadeln oder Blättchen und krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser.

I. 0,8085 Grm. lufttrockne Substanz verloren nach vierstündigem Trocknen bei 140 bis 150° 0,1085 Grm. H_2O = 13,4 pCt. H_2O.

II. 0,700 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,3558 Grm. $Ba SO_4$ = 29,89 pCt. Ba.

III. 0,2586 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1290 Grm. $BaSO_4$ = 29,33 pCt. Ba.

Die Berechnung für die Formel $\left(C_6H_4{NO_2 \atop COO}\right)_2 Ba + 4H_2O$

ergiebt 13,3 pCt. H_2O und für $\left(C_6H_4{NO_2 \atop COO}\right) Ba$ 29,21 pCt. Ba.

Dieses Bariumsalz bildet im Uebrigen Nadeln, welche manchmal zu Blättchen zusammengelegt sind, von gelblicher Farbe; aus demselben erhält man die reine, bei 127° schmelzende Nitrobenzoësäure durch Zersetzen seiner Lösung mit Salzsäure in der Siedehitze und zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren der abgeschiedenen Substanz. Die Analyse der Nitrosäure ergab:

Digitized by Google

I. 0,349 Grm. Substanz gaben 0,645 Grm. CO_2 und 0,1048 Grm. H_2O = 50,4 pCt. C und 3,33 pCt. H.

II. 0,1927 Grm. Substanz gaben 14,5 Ccm. N (b = 742,5 Mm.; w = 8,29 Mm.; t = 5,5⁰) = 8,95 pCt. N.

Berechnet für $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{COOH}$:

C	=	50,3
H	=	2,99
N	=	8,38

Sie bildet kleine, feine, schwach gelbliche, sternförmig vereinigte Nadeln, welche von 379,7 Thln. 16⁰ warmen Wassers zu 1 Thl., von heissem Wasser leicht, von Alkohol und Aether sehr leicht gelöst werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 125 bis 127⁰, aber sie schmilzt auch merkwürdiger Weise, wie die Metanitrobenzoësäure, unter Wasser, ehe sie darin sich löst. Dies Verhalten beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines Hydrates. Der Geschmack der Säure ist bitter.

Aethyläther. Ich habe mich längere Zeit hindurch vergeblich bemüht, aus dieser Nitrobenzoësäure den entsprechenden Aether zu gewinnen und stets nach der üblichen Methode der Aetherificirung (mittelst Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung) daraus den Metanitrobenzoësäureäther (41⁰ Schmelzpunkt) erhalten.[1] Auch aus dem Silbersalz der Säure mittelst Jodäthyl gelang es mir anfangs nicht, den Körper darzustellen. Es gelingt dies jedoch auf die Weise nach der letzteren Methode, wenn man darauf Bedacht nimmt, bei der Reaction eine Temperaturerhöhung über 18⁰ hinaus auszuschliessen. Man verfährt zu dem Ende folgendermaassen. Die Nitrosäure wird bei gewöhnlicher Temperatur in verdünntem wässrigem Ammoniak gelöst und durch salpetersaures Silber als Silbersalz daraus gefällt. Letzteres wird nach behutsamem Auswaschen im Exsiccator getrocknet, mit wasser- und alkoholfreiem Aether zu einem dünnen Brei vertheilt, diesem die berechnete Menge Jodäthyl hinzu-

[1] Naumann, Ann. Chem. Pharm. **133**, 206.

Digitized by Google

gefügt, und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Nach der Einwirkung, die fünf bis acht Tage in Anspruch nimmt, entfernt man die ätherische Lösung vom gebildeten Jodsilber und verdunstet den Aether von der letzteren durch einen Luftstrom. Die rückständige, völlig feste, gelbliche Masse wird zweckmässig zunächst mit wenig kohlensaurem Natron gewaschen und sodann derart aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt, dass man sie in reinem Alkohol löst, die filtrirte Lösung in einen Scheidetrichter bringt und ihr nun Wasser bis zur Abscheidung eines Oeles hinzufügt. Letzteres erstarrt nach dem Abheben sehr bald zu einem Brei, den man abpresst und mit welchem man die Operation wiederholt. Der so gewonnene neue Nitrobenzoësäureäther bildet kleine, schwach gelbliche, geruchlose Nadeln vom Schmelzpunkte 37 bis 38°, welche sich in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht lösen. Ein zum Vergleich dienender Metanitrobenzoësäureäther, welcher von Vict. Meyer und Stüber[1]) dargestellt worden war, und dessen Uebersendung ich der Güte des Herrn Prof. Meyer verdanke, schmolz, wie das von mir dargestellte identische Präparat, an meinem Thermometer bei 41°. — Die Analyse des Körpers vom Schmelzpunkt 37° ergab:

0,1042 Grm. Substanz gaben 0,2104 Grm. CO_2 und 0,047 Grm. H_2O = 55,07 pCt. C und 5,01 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{COO\,C_2H_5}$.

C	=	55,38
H	=	4,61

b) Mononitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 136° ((physikalisch?) isomere vierte Nitrobenzoësäure).

Wie im vorigen Kapitel erwähnt, habe ich zur Darstellung der vierten Nitrobenzoësäure auf directem Wege eine Methode befolgt, welche mir zwar nicht die Säure

[1]) Ann. Chem. Pharm. **165**, 186.

Digitized by Google

vom verlangten Schmelzpunkte, dennoch aber eine solche gab, die in ihren chemischen Eigenschaften mit der bei 127° schmelzenden übereinstimmte. Sie wird auf folgende Weise gewonnen. Man trägt 1 Thl. gepulverte Benzoësäure in ein Gemisch von 2 Thln. farbloser Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. ein unter zeitweiligem Abkühlen so zwar, dass die Einwirkungstemperatur 60° nicht überschreitet. Nach völligem Eintragen überlässt man alsdann das Gemisch so lange sich selbst, bis der Quecksilberfaden des darin eingesenkten Thermometers stetig zu sinken beginnt, und schüttet es endlich in Wasser. Die nach dem Erkalten abgeschiedene Säure wird ein Mal umkrystallisirt, darauf in heissem Wasser gelöst und so lange mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats durch Eisenchlorid nicht mehr getrübt wird, also frei von Benzoësäure ist. Die nach dem Erkalten des filtrirten Kolbenrückstandes erhaltenen ausgewaschenen Krystalle werden abermals in vielem heissen Wasser gelöst, und wird die Lösung mit kohlensaurem Barium rasch gesättigt und filtrirt. Das auskrystallisirte Bariumsalz wird von der Mutterlauge getrennt und längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen, um das in der Lauge vorhandene orthonitrobenzoësaure Salz (dem manchmal ein wenig paranitrobenzoësaures Salz beigemengt ist[1]), zu entfernen. Das so gewonnene Bariumsalz gab folgende analytische Daten:

I. 0,3346 Grm. lufttrocknes Bariumsalz verloren durch vierstündiges Erhitzen auf 140 bis 150° 0,0436 Grm. H_2O = 13,03 pCt. H_2O.

II. 0,291 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1454 Grm. $BaSO_4$ = 29,37 pCt. Ba.

Berechnung für $\left(C_6H_4{}^{NO_2}_{COO}\right)_2 Ba + 4H_2O$ = 13,3 pCt. H_2O und für $\left(C_6H_4{}^{NO_2}_{COO}\right) Ba$ = 29,21 pCt. Ba.

Dieses Bariumsalz krystallisirt demnach, wie dasjenige der Säure von 127° Schmelzpunkt, mit 4 Mol. Wasser und bildet im Uebrigen in heissem Wasser schwer lösliche

[1]) Griess, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 528.

Digitized by Google

Blättchen. Durch Salzsäure in der Siedehitze wird daraus die Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 135 bis 136⁰ abgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren bildet dieselbe weisse, sternförmig vereinigte, kleine Nadeln, von denen 1 Thl. in 373 Thln. Wasser von 16⁰ löslich ist. Diese Löslichkeit ist so gut wie dieselbe, welche ich für die bei 127⁰ schmelzende Nitrobenzoësäure (siehe oben) gefunden habe.

I. 0,2616 Grm. der bei 136⁰ schmelzenden Säure gaben 0,485 Grm. CO_2 und 0,0792 Grm. H_2O = 50,5 pCt. C und 3,3 pCt. H.

II. 0,5048 Grm. Substanz gaben 0,9365 Grm. CO_2 und 0,1458 Grm. H_2O = 50,5 pCt. C und 3,19 pCt. H.

III. 0,2533 Grm. Substanz gaben 18,0 Ccm. N (b = 738,51 Mm., w = 9,16 Mm., t = 4,5⁰) = 8,43 pCt. N.

Berechnet für $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ COOH \end{cases}$:

C	=	50,3
H	=	2,99
N	=	8,38

Die (physikalische?) Isomerie der Säure von 136⁰ Schmelzpunkt mit derjenigen von 127⁰ ergiebt sich ausser durch ihr identisches Verhalten gegen heisses Wasser dadurch, dass aus ihr, nach gleicher Behandlung, der oben beschriebene Nitrobenzoësäureäther (Schmelzpunkt 37 bis 38⁰) entsteht, sowie durch die Thatsache, dass sie bei der vorsichtigen Reduction (siehe unten) die vierte Amidobenzoësäure liefert.

Nach Mills[1]) wird die bei 127⁰ schmelzende Säure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus meistens in eine zwischen 133 bis 136⁰ schmelzende Substanz verwandelt; indess habe ich bei meinen Körpern ein solches Verhalten nicht beobachten können und vermuthe ich deshalb, dass die Säure von Mills mit ihrer Isomeren etwas verunreinigt gewesen ist.

Bei der Darstellung der in Rede stehenden Nitrobenzoësäure (136⁰) ist übrigens noch zu beachten, dass man

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London, September 1866.

Digitized by Google

zur Gewinnung möglichst grosser Ausbeuten die Nitrirung derartig zu bewerkstelligen hat, dass durch stetiges Umrühren der Masse sich keine Klümpchen bilden. Andernfalls entsteht eine weiter unten zu erwähnende Verbindung von Benzoësäure mit der vierten Nitrobenzoësäure, welche durch Einleiten von Wasserdampf in ihre heisse Lösung nicht zerlegt werden kann.[1]) Es enthält sodann die später resultirende Mutterlauge des nitrobenzoësauren Bariumsalzes neben Ortho- und wenig Paranitrobenzoësäure noch Benzoësäure.

c) Amidobenzoësäure aus der vierten Nitrobenzoësäure.

Die Mulder'sche Nitrobenzoësäure ist bereits vor langer Zeit amidirt worden. Im Jahre 1845[2]) führte Zinin durch alkoholisches Schwefelammonium sie in Amidobenzoësäure über, welche nach ihm dreibasisch sein musste, da sie drei Reihen von Bleisalzen bilde: a) ein gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver, b) schwer lösliche farblose Nadeln, c) glänzende, leicht lösliche Blättchen. Was das erstere Salz betrifft, so ist es offenbar mit dem unten beschriebenen Bleisalz der vierten Amidobenzoësäure, das zweite mit dem der Metanitrobenzoësäure identisch, und die leicht löslichen Blättchen dürften wohl das betreffende Bleisalz der Anthranilsäure[3]) gewesen sein, da, wie im Obigen dargethan, die nicht durch das Bariumsalz gereinigte Metanitrobenzoësäure mit Orthonitrobenzoësäure verunreinigt ist. — Wilbrand und Beilstein[4]) erhielten sodann eine bei 164° schmelzende Amidobenzoësäure aus der bei 127° schmelzenden Nitrosäure. Endlich haben Hübner und Biedermann[5]) die Nitrobenzoësäure vom

[1]) Siehe auch Leo Liebermann, Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 862.

[2]) Dies. Journ. **36**, 103.

[3]) Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. **163**, 121.

[4]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 256.

[5]) Daselbst **147**, 268.

Digitized by Google

Schmelzpunkt 142° (Metanitrobenzoësäure) in eine bei 174° flüssig werdende Substanz verwandelt, die heutige Metamidobenzoësäure.

Zinn und Salzsäure wirken ziemlich heftig auf die vierte Nitrobenzoësäure ein, wenn man sie damit im Wasserbade erwärmt. Es ist mir dadurch zwar in der ersteren Zeit der Anstellung meiner hier niedergelegten Versuche geglückt, eine entsprechende Amidobenzoësäure zu erhalten, doch konnte ich bald bemerken, dass diese Darstellungsmethode nur bei Einhalten gewisser Reactionsbedingungen eine sichere sei. In der That haben andere, meine Versuche controlirende Chemiker (Ladenburg, Salkowski) auf diese Weise nur die Metamidobenzoësäure erhalten, und auch in den früheren Berichten über Nitrobenzoësäurederivate ist nirgends von einer besonderen, der Nitrobenzoësäure von 127° entsprechenden (zum Unterschiede von der Metamidobenzoësäure) Amidobenzoësäure die Rede. Indessen giebt der Schmelzpunkt der von Wilbrand und Beilstein[1]) und derjenigen von Hübner und Biedermann[2]) dargestellten Metamidobenzoësäure (164° und 174°) eine Differenz von 10 Graden. Ich halte es daher für möglich, dass die ersteren Chemiker ein Gemisch von der letzteren und meiner neuen Säure in Händen gehabt haben.

Für die Darstellung der neuen Amidobenzoësäure habe ich mich längere Zeit hindurch, nachdem ich das Verhalten gegen Zinn und Salzsäure studirt hatte, der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die ammoniakalische Lösung der Nitrosäure bedient. Aber auch hier machte ich die Beobachtung, dass stets statt der zu erwartenden Säure die Metamidobenzoësäure entstand, wenn ich unnöthig lange Schwefelwasserstoff in der Wärme wirken liess oder wenn die Lösung einen reichlichen Ueberschuss von Ammoniak enthielt. Ueberdies nahm mich längere Zeit eine Täuschung gefangen, welche auf der Bildung einer mole-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **128**, 265.
[2]) Daselbst **147**, 268.

Digitized by Google

kularen Verbindung von der vierten Amidobenzoësäure und Nitrobenzoësäure beruht. Man bekommt nämlich diese Verbindung (welche den Schmelzpunkt mit der neuen Amidosäure gemein hat, worauf ich weiter unten ausführlicher zurückkommen werde), wenn man in eine genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung der neuen Nitrobenzoësäure Schwefelwasserstoff so lange leitet, bis kein Schwefel mehr abgeschieden wird. Es gelingt nun auf keine von mir beobachtete Weise, die neue Amidosäure zu erhalten, als durch Darstellung dieser molekularen Verbindung und nachheriges Zersetzen derselben. Zu dem Zwecke löst man die Nitrobenzoësäure von 127° oder 135° Schmelzpunkt in verdünntem wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur derart auf, dass eine genau gesättigte Flüssigkeit entsteht, bringt dieselbe in einem Kolben in Wasser von 80° und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Bildung der erwähnten molekularen Verbindung ein. Sodann wird der Masse in kleinen Antheilen wässriges Ammoniak unter fortdauerndem Einleiten des Gases hinzugefügt, so lange, bis eine filtrirte Probe durch verdünnte Schwefelsäure nach dem Erkalten nicht mehr gefällt wird, das heisst, die mokulare Verbindung völlig zersetzt ist. Das gesammte, vom Schwefel befreite Filtrat wird danach auf ein kleines Volum verdampft, zweckmässig unter Hinzuleiten von Schwefelwasserstoff, demselben Essigsäure hinzugefügt und zur Krystallisation hingestellt. Die abgeschiedenen gelblichen Massen werden zweckmässig aus Wasser zwei Mal umkrystallisirt, wodurch sie sich zu kleinen gelblichen Nadeln gestalten. Ihre Analyse ergab:

I, 0,3948 Grm. Substanz gaben 0,880 Grm. CO_2 und 0,1752 Grm. H_2O = 60,8 pCt. C und 4,9 pCt. H.

II. 0,173 Grm. Substanz gaben 0,3908 Grm. CO_2 und 0,087 Grm. H_2O = 61,60 pCt. C und 5,58 pCt. H.

III. 0,1424 Grm. Substanz gaben 12,75 Ccm. N (b = 750,1 Mm., w = 8,86 Mm., t = 9,5°) = 10,6 pCt. N.

Berechnung für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$:

$$C = 61{,}31$$
$$H = 5{,}11$$
$$N = 10{,}22$$

Den Schmelzpunkt dieser **Amidobenzoësäure** habe ich sowohl bei 154 bis 156°, als auch bei 156 bis 158°, als auch bei 158 bis 160° gefunden. Im Ansehen und in der Löslichkeit waren die betreffenden Körper nicht von einander zu unterscheiden. Indessen habe ich einmal constatirt, dass eine bei 154 bis 156° anfänglich schmelzende Säure nach wochenlangem Liegen über Schwefelsäure bei 160° schmolz. Ich glaube daher die letztere Zahl als den richtigen Schmelzpunkt angeben zu können. 1 Thl. Säure wird bei 16,5° von 29,3 Thln. Wasser gelöst; in Alkohol sowie Aether ist sie leicht löslich. Dieselbe ist im Gegensatz zu der Metamidobenzoësäure (174°), welche intensiv süss-säuerlich schmeckt, fast geschmacklos.

Bleisalz $\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COO\end{matrix}\right)_2Pb$. Dieses Salz wird durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit essigsaurem Blei bereitet und durch Auswaschen gereinigt. Es bildet ein schweres amorphes, in 400 Thln. heissen Wassers zu 1 Thl. lösliches Pulver und ist wasserfrei.

I. 0,3428 Grm. Substanz gaben 0,215 Grm. $PbSO_4$ = 42,8 pCt. Pb.
II. 0,3913 Grm. Substanz gaben 0,244 Grm. $PbSO_4$ = 42,6 pCt. Pb.

Berechnung für $\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COO\end{matrix}\right)_2Pb = 43{,}2$ Pb.

Das Bleisalz der isomeren Metamidobenzoësäure[1]) ist eine in kleinen, farblosen oder schwach gelblichen, in heissem Wasser ziemlich leicht löslichen Nadeln krystallisirende Substanz.

Schwefelsaure Verbindung $\left[\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right)_2H_2SO_4 + H_2O\right]$. Dieselbe wird entweder durch Auflösen der betreffenden Amidobenzoësäure in concentrirter Schwefelsäure, Versetzen mit Wasser, Verdunsten und Umkrystallisiren

---

1) Hübner und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. **147**, 268.

oder dadurch erhalten, dass man die Verbindung der Amidosäure mit der vierten Nitrobenzoësäure (siehe unten) durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Aus dem bei dieser Operation gewonnenen Filtrat krystallisirt nach dem Verdunsten die neue Verbindung. Dieselbe bildet kurze, dicke, gelbliche Prismen, welche bei 235° schmelzen und mit 1 Mol. Wasser krystallisiren. (Die entsprechende Verbindung der Metamidobenzoësäure krystallisirt gleichfalls mit einem Mol. Wasser, schmilzt indessen bei 225° und krystallisirt in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln.[1])

I. 0,4796 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz verloren, bei 135° erhitzt, 0,0196 Grm. = 4,08 pCt. H_2O.

II. 0,3616 Grm. derselben Substanz gaben 0,211 Grm. $BaSO_4$ = 8,02 pCt. S.

Berechnung für $\left(C_6H_4{NH_2 \atop COOH}\right)_2 H_2SO_4 + H_2O$:

H_2O = 4,61
S = 8,2

Wenn aus diesem Körper die Schwefelsäure durch Barythydrat ausgefällt ist, so giebt das Filtrat mit Bleilösung denselben schwer löslichen, gelben, amorphen Niederschlag, der die Bleiverbindung der neuen Amidobenzoësäure charakterisirt, und wird dasselbe stark verdampft und mit Essigsäure angesäuert, so krystallisirt daraus die entsprechende Amidosäure vom Schmelzpunkt 156 bis 160°.

Zinndoppelsalz $\left(C_4H_6\left\langle{NH_2 \atop COOH}\right., HCl\right)_2 SnCl_2$. Dasselbe kann dargestellt werden entweder aus der Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° resp. 135° durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure in einem nicht über 60° warmen Wesserbade, oder aus der entsprechenden Amidosäure mittelst salzsäurehaltigen Zinnchlorürs. Anfänglich habe ich grossen Werth auf dieses Produkt für die Unterscheidung meiner Säure von der Metamidobenzoësäure gelegt, weil ich den Schmelzpunkt desselben zu 143° fand, während der entsprechende Körper aus Metanitrobenzoë-

[1]) Hübner und Biedermann, Ann. Chem. Pharm. **147**, 270.

säure bei einer höheren Temperatur als 250° schmilzt; indessen habe ich mich überzeugt, dass der Schmelzpunkt der ersteren Verbindung ein variabler ist. Eine Zinnbestimmung des bei 141 bis 143° schmelzenden, bei 130° erstarrenden Körpers ergab:

0,2548 Grm. Substanz gaben 0,0702 Grm. SnO_2 = 21,59 pCt. Sn.

Die Berechnung für $\left(C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop COOH}\right., HCl\right)_2 SnCl_2$ ergiebt Sn = 21,72 pCt.

Die Verbindung krystallisirt in feinen gelblichen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und heisser Salzsäure lösen.

d) Nitrobenzaldehyd, der vierten Nitrobenzoësäure entsprechend.

Versuche, welche ich zur Darstellung eines der vierten Nitrobenzoësäure entsprechenden Benzaldehyds anstellte, waren darauf gerichtet, ihn synthetisch durch Wechselwirkung von Aethylnitrat und Benzaldehyd zu bereiten. Ich verfuhr dabei anfänglich so, dass ich Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure mischte und in die so gewonnene braune Masse Aethylnitrat eintröpfeln liess. Nachdem darauf die letztere nach vollendeter Einwirkung in Wasser gegossen war, liess sich ein unten schwimmendes braunschwarzes Oel von der wässrigen Schicht trennen. Dieses wurde zur Reinigung mit einem Wasserdampfstrom behandelt, welcher den darin vorhandenen unangegriffenen Benzaldehyd entfernte, und wurde die zurückbleibende theerartige Masse mit Chromsäure oxydirt. Die dadurch erhaltene Säure schmolz bei 135° und zeigte sich in Ansehen, Geschmack und Löslichkeit mit der vierten Nitrobenzoësäure vom gleichen Schmelzpunkt (siehe oben) identisch. Indessen wollte es mir nicht gelingen, auf beschriebene Weise einen entsprechenden Nitrobenzaldehyd zu gewinnen, mochte ich auch die Einwirkungstemperatur, worauf es hier besonders anzukommen schien, beliebig verändern. Stets erhielt ich dabei die erwähnte theerartige

Digitized by Google

Masse, welche sich bei der Destillation im Vacuum völlig zersetzte.

Es gelingt nichts desto weniger, durch eine kleine Modification einen Nitroaldehyd zu erhalten, welcher der vierten Nitrobenzoësäure entspricht. Statt nämlich Benzaldehyd vorher mit der Schwefelsäure zu versetzen, mischt man zu dem Ende jenes mit Aethylnitrat und lässt dieses Gemisch eintropfen in concentrirte, nicht rauchende Schwefelsäure. Dabei ist es von grösster Wichtigkeit, eine geeignete Reactionstemperatur einzuhalten. Auch gelingt es unter keinen von mir beobachteten Umständen, ein reines Präparat zu erhalten, wenn man nicht dafür sorgt, dass im Reactionsprodukt kein unangegriffener Benzaldehyd sich vorfindet. Versucht man es nämlich, aus der Rohmasse den Benzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf zu entfernen, so erhält man ein dunkles dickflüssiges Produkt, welches sich so gut wie nicht mehr reinigen lässt. Andererseits wird, wenn die Einwirkungstemperatur höher als nöthig ist, fast nur der gewöhnliche, der Metanitrobenzoësäure entsprechende Nitrobenzaldehyd gebildet. Man verfährt daher so, dass man durch stetiges Eintröpfeln des aus gleichen Theilen Benzaldehyd und Aethylnitrat bestehenden Gemisches in concentrirte Schwefelsäure (etwa das Vierfache des Gemisches an Volum) in diesem anfänglich eine Temperatur von 30° herstellt und nun unter stetigem Kühlen derart zutröpfeln lässt, dass dieselbe eine gleichmässig zwischen 30 und 35° schwankende ist. Nach vollendetem Eintropfen lässt man das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln mit der Vorsicht stehen, dass es sich nicht höher als auf 40° freiwillig erwärme, prüft sodann durch Eingiessen einer Probe in Wasser, ob durch den Geruch noch beigemengter Benzaldehyd wahrzunehmen ist, und giesst im verneinenden Falle das Ganze in Wasser. Das untersinkende gelbe Oel wird durch Waschen mit Wasser, wenig kohlensaurem Natron und abermals Wasser gereinigt und die darauf halb erstarrte Masse einige Tage (4 bis 6) hingestellt. Auf diese Weise krystallisirt aus einem Oel eine gelbe Sub-

Digitized by Google

stanz, welche aus Metanitrobenzaldehyd[1]) besteht. Das Oel stellt hingegen den neuen Körper vor, der von den Krystallen am besten mittelst Wasser auf die Weise befreit wird, dass man die Masse zunächst in einem Mörser zu einem Brei zerreibt, sodann, in Papier eingeschlagen, zwischen Glasplatten bringt und nun unter Drücken mit den Händen häufig mit Wasser bespritzt. Das gewonnene, vom Wasser befreite und über Chlorcalcium getrocknete Oel gab folgende analytische Zahlen:

I. 0,2384 Grm. Substanz gaben 0,4862 Grm. CO_2 und 0,0728 Grm. H_2O = 55,62 pCt. C und 3,39 pCt. H.

II. 0,2822 Grm. Substanz gaben 22,6 Ccm. N (b = 754 Mm., w = 13,5 Mm., t = 15⁰) = 9,29 pCt. N.

Die Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COH\end{cases}$ ergiebt:

C	=	55,63
H	=	3,31
N	=	9,27

Dieser Nitrobenzaldehyd bildet ein bräunlichgelbes, schwach nach Benzaldehyd riechendes Oel, das die gewöhnlichen Eigenschaften der Aldehyde zeigt. Alkoholische Silberlösung wird von ihm reducirt, an der Luft oxydirt es sich langsam, mit saurem schwefligsaurem Natrium verbindet es sich in der Wärme. Um diese Verbindung zu erhalten, verfährt man am besten so, dass man das Oel in einem Kolben mit der gesättigten Salzlösung übergiesst. in ein Wasserbad bringt und nun so lange schweflige Säure hinzuleitet, bis Auflösung erfolgt ist. Es hat sich sodann eine braune Flüssigkeit gebildet, welche sich mit Wasser beliebig mischen lässt und aus der Natronlauge den Aldehyd ausfällt. Versucht man indess, aus derselben durch Abdampfen eine krystallinische Verbindung zu erhalten, so scheidet sich der Nitrobenzaldehyd in Form eines braunen Oeles ab. — Der letztere lässt sich destilliren unter einem Drucke von 50 Mm. Das Destillat

[1]) Lippmann und Hawliczek, Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1463. — Bertagnini, Jahresber. der Chemie 1851, S. 519.

Digitized by Google

ist anfangs hellgelblich, dunkelt indess sehr rasch, selbst in verschlossenen Gefässen, zu einer braunen Flüssigkeit. Diese Erscheinung zeigt der nicht destillirte Aldehyd nicht. Der destillirte, welcher bei dem angegebenen Druck zwischen 193 und 196° siedet, gab folgende Zahlen:

0,2092 Grm. Substanz gaben 0,4256 Grm. CO_2 und 0,0666 Grm. H_2O = 55,48 pCt. C und 3,53 pCt. H.

Bei der Oxydation dieses Nitrobenzaldehyds mit Chromsäure entsteht die vierte Nitrobenzoësäure. Ich habe derart oxydirt, dass ich den Aldehyd mit etwa dem dreifachen Volum Eisessig mischte, eine Lösung von krystallisirter Chromsäure in Eisessig hinzumischte und das Ganze am Luftkühler einen Tag lang zum Kochen erhitzte. Nach dem Verdünnen mit Wasser zieht man das Oxydationsprodukt mit Aether aus, verdunstet diesen vom Auszug und lässt die rückständige Masse bei gewöhnlicher Temperatur mit einer dünnen Lösung von kohlensaurem Natron stehen. Das alkalische Filtrat wird darauf mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Nitrobenzoësäure zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt.

0,1504 Grm. der so erhaltenen Substanz gaben 0,2786 Grm. CO_2 und 0,041 Grm. H_2O = 50,52 pCt. C und 3,03 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOH\end{cases}$:

C = 50,3
H = 2,99

Diese Nitrobenzoësäure zeigt den Schmelzpunkt zwischen 125 und 127° und die oben für die Säure vom gleichen Schmelzpunkt erwähnten Lösungsverhältnisse, sowie die Eigenschaft, unter heissem Wasser zu schmelzen, ehe sie darin sich löst, und bitter zu schmecken. Sie krystallisirt in weissen, kleinen Nadeln.

Durch in gleicher Weise bewirkte Oxydation des destillirten Nitrobenzaldehyds erhielt ich eine Nitrobenzoësäure, die in ihren Eigenschaften der soeben beschriebenen völlig gleich war, indessen zwischen 123 und 124° schmolz.

Digitized by Google

0,2076 Grm. Substanz gaben 0,3818 Grm. CO_2 und 0,063 Grm. H_2O = 50,15 pCt. C und 3,37 pCt. H.

Den gleichen Schmelzpunkt besass auch eine Säure, welche aus einem dunkler gefärbten Aldehyd gewonnen war als demjenigen, aus welchem die bei 127° schmelzende Substanz entstand.

Aus dem Vorhergehenden scheint mir die Existenz einer vierten im Widerspruch mit den Consequenzen der Benzolhypothese stehenden Nitrobenzoësäure erwiesen. Es erscheint eigenthümlich, dass die mehrfach beobachtete Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° nicht früher schon zum Gegenstande ausführlicher Untersuchungen geworden ist. Die Naumann'schen Arbeiten über dieselbe rühren von einer früheren Periode her, als diejenigen von Mills (siehe die Einleitung), und man hätte denken sollen, dass trotz der über die Versuche des Letzteren erhobenen Kritik[1]) ein Anderer die Widersprüche in diesen Arbeiten würde zu lösen versucht haben. Offenbar ist es indessen die leichte Umwandlung der vierten Nitrobenzoësäure in die Metanitrobenzoësäure gewesen, welche solche Arbeiten missliebig machten. Oben ist bereits erwähnt, dass, wenn man bei der Darstellung des Aethers aus der vierten Nitrobenzoësäure nicht gewissen Bedingungen genügt, man denjenigen der Metanitrobenzoësäure erhält, welche Beobachtung Naumann[2]), der sie zuerst machte, dazu veranlasste, die bei 127° schmelzende Säure als mit ein wenig Benzoësäure verunreinigte Metanitrobenzoësäure zu bezeichnen, zumal er fand, dass der Schmelzpunkt der letzteren sich beim Hinzumischen von Benzoësäure erheblich erniedrigte. Neuerdings erhielt Salkowski[3]) ausserdem durch zehnmaliges Umkrystallisiren einer erheblich niedriger schmelzenden Nitrobenzoësäure Metanitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 141°. Leo Liebermann[4]) fand

---

[1]) Beilstein, Zeitschrift f. Chemie 1866, S. 97.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 206.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 637.

[4]) Daselbst 1877, S. 1036; siehe auch Ladenburg, daselbst 1875, S. 854.

Digitized by Google

ferner, dass Gemische der isomeren bekannten Nitrobenzoësäuren (Ortho-, Meta- nnd Para-) bei der Trennung durch die Bariumsalze Säuren liefern, welche die resp. Schmelzpunkte 122°, 125°, 127° und 135° zeigen. Auch constatirte E. Widnmann[1]), dass der Schmelzpunkt eines Gemisches von 10 Thln. Ortho- und 5 Thln. Metanitrobenzoësäure gleich 125°, derjenige eines solchen von 0,1 Thl. Ortho- und 10 Thln. Metanitrobenzoësäure gleich 132 bis 135° sei.

Da nach Griess[2]) die Trennung von Ortho-, Meta- und Paranitrobenzoësäure leicht durch die Bariumsalze geschehen kann und ich mich dieser Methode durchaus bediente, auch durch sorgfältiges längeres Auswaschen dafür Sorge trug, dass die leichter löslichen Bariumsalze vollständig entfernt wurden, so kann man meine Säuren füglich weder mit Benzoësäure (was schon die Analysen beweisen), noch mit den isomeren Nitrobenzoësäuren verunreinigt betrachten. Uebrigens habe ich auch, was neuerdings Leo Liebermann[3]) hervorgehoben, constatirt, dass durch Destillation mit Wasserdampf aus dem rohen Nitrobenzoësäuregemisch nicht immer die Benzoësäure entfernt werden kann, nämlich dann nicht, wenn sich die unten zu beschreibende Benzoënitrobenzoësäure gebildet hat. Diese wird durch Einleiten von Wasserdampf in ihre kochende wässrige Lösung nicht zersetzt; weil sie indessen kein Bariumsalz bildet, sondern sich mit Bariumsalzen in Benzoësäure und Nitrobenzoësäure spaltet, so führt die spätere Behandlung des Säuregemisches mit kohlensaurem Barium dennoch zum Ziele. Zu alledem kann ich endlich noch zwei Versuche anführen, welche beweisen, dass eine absichtlich verunreinigte Metanitrobenzoësäure zwar einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen kann, als sie sonst besitzt, indessen kein anderes Reductionsprodukt als Metamidobenzoësäure liefert. Eine mit wenig Benzoësäure vermischte Metanitrobenzoësäure schmolz bei 130° und lieferte

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1159.

2) Ann. Chem. Pharm. **166**, 129; Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 252.

3) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 862.

Digitized by Google

wie die mit wenig Paranitrobenzoësäure versetzte, bei der Behandlung mit Schwefelammonium Metamidobenzoësäure vom Schmelzpunkt 174⁰.

Es war nun wichtig, zu wissen, wodurch die Ueberführung der vierten Nitrobenzoësäure in die Metanitrobenzoësäure von Statten gehe. Ich habe mich daher fortdauernd während meiner Arbeit mit dieser Frage beschäftigt und bin zu folgenden Ergebnissen gelangt. Alle von früheren Forschern[1]) und neueren[2]) beobachteten directen Ueberführungen der ersteren Säure in die zweite beruhen darauf, dass man unreine Substanzen unter Händen hatte. Es ist nicht nothwendig, dass Benzoësäure die Verunreinigung sei, vielmehr glaube ich, dass sie aus Metanitrobenzoësäure bestehe. Diese kann eben daher rühren, dass bei der Nitrirung nicht die nöthige Reactionstemperatur eingehalten war. Die betreffende Ueberführung ist indessen leicht durch Erhitzen der Säure vom niedrigeren Schmelzpunkt mit kaustischen oder Erdalkalien (Natronlauge, Barythydrat) zu bewirken; woher es kommt, dass man zur Darstellung der Nitrosäure von 127⁰ oder 135⁰ Schmelzpunkt die Berührung mit diesen Substanzen sorgfältig auszuschliessen hat. Ferner habe ich beobachtet, dass durch mehrfaches Umkrystallisiren des Bariumsalzes der Säure von 127⁰ Schmelzpunkt zunächst dasjenige der Säure von 135⁰ Schmelzpunkt und endlich das der Metanitrobenzoësäure entstand.

Aehnliches wie von der vierten Nitrobenzoësäure gilt von der vierten Amidobenzoësäure. Auch diese lässt sich im reinen Zustande mehrfach umkrystallisiren, ohne in die Metamidobenzoësäure überzugehen. Erhitzt man dagegen ihre wässrige Lösung mit Ammoniak einige Zeit, so wird die Ueberführung bewirkt. Dies erklärt die Vorsicht (siehe oben), welche man bei der Bereitung der Säure mittelst Schwefelammonium anzuwenden hat. Auch habe ich bemerkt, dass salzsaure Zinnchlorürlösung, wenn sie längere

---

[1]) Siehe z. B. Salkowski, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 637.

[2]) Leo Liebermann, daselbst 1877, S. 1037.

Digitized by Google

Zeit mit der Amidosäure heiss in Berührung gebracht wird, ihre Umwandlung in Metamidobenzoësäure bewerkstelligt.

Anschliessend an diese Thatsachen gebe ich hier noch einen praktischen Wink für die Bereitung von Metamidobenzoësäure. Da nach Obigem feststeht, dass ihre Bildung zunächst auf genügend hoher Einwirkungstemperatur beruht, so ist dazu zweckmässig, das von Ernst[1]) modificirte Verfahren von Gerland[2]) anzuwenden, das heisst: man verreibt 1 Thl. Benzoësäure mit 2 Thln. Salpeter innigst, trägt dies Gemenge allmählich in 3 Thle. englische Schwefelsäure ein, so zwar, dass keine Klümpchen sich bilden, und erhitzt das Ganze so lange, bis es eine Zeit lang ruhig im Fluss sich befunden hat. Beachtet man nur diese letztere Vorsicht, so ist gar keine Gefahr vorhanden, dass das Produkt mit der vierten Nitrobenzoësäure verunreinigt wird und demzufolge Schwierigkeiten bei der Reindarstellung sich einstellen. Die letztere geschieht dann einfach nach Griess[3]). — Bei der Darstellung der Metamidobenzoësäure mittelst Schwefelammonium hat man nur dafür zu sorgen, dass die Lösung der Nitrosäure mit einem genügenden Ueberschuss von Ammoniak in Anwendung gebracht wird und die Reduction bei der Temperatur des kochenden Wassers vor sich geht.

Ich lasse nun die Beschreibung zweier eigenthümlicher Nitrobenzoësäuren und ihrer Derivate folgen, welche das Ergebniss einer synthetischen Bereitungsmethode waren.

2. Citronengelbe Nitrobenzoësäuren.

Lässt man Salpetersäureäther auf Benzoësäure wirken, so erhält man je nach den Reactionsbedingungen entweder Nitrobenzoësäuren oder diese nebst Nitrobenzoësäureäther (siehe weiter unten). Bei der oben angeführten Darstellung der vierten Nitrobenzoësäure ist bereits erwähnt,

---

1) Jahresber. der Chemie 1860, S. 299.

2) Daselbst 1854, S. 414.

3) Ann. Chem. Pharm. **166**, 129.

Digitized by Google

dass der letztere Fall eintritt, wenn man so verfährt, dass man Benzoësäure in Aether gelöst mit Aethylnitrat mischt und diese Mischung einfliessen lässt in concentrirte Schwefelsäure. Ein anderes Produkt wird dagegen erhalten, wenn man Benzoësäure zunächst in der Schwefelsäure löst und in diese Lösung das Aethylnitrat bringt. Auf diese Weise entsteht eine Nitrobenzoësäure, deren Schmelzpunkt (142°) mit derjenigen der Metanitrobenzoësäure zusammenfällt, die sich indess schon durch ihr citronengelbes Ansehen von der letzteren unterscheidet, besonders aber dadurch, dass sie erheblich löslicher ist in Wasser als diese und citronengelbe Salze sowie Aether bildet. Eine ähnliche Säure von gleicher Farbe, aber mit dem Schmelzpunkt 128 bis 130° und anderen Lösungsverhältnissen entsteht, wenn man Aethylnitrat nicht auf Benzoësäure, sondern auf Benzoylchlorid bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure einwirken lässt. Endlich existirt noch eine dritte citronengelbe Nitrobenzoësäure, welche den Schmelzpunkt 135° besitzt und allgemein durch das Verfahren dargestellt wird, welches für die Bereitung der Säure von 142° Schmelzpunkt in Anwendung kommt, wenn dabei gewissen Reactionsbedingungen genügt wird. — Uebrigens wäre die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die hier zu behandelnden Säuren ihre Farbe einer durch die Analyse nicht nachweisbaren Verunreinigung verdanken, so dass sie mit den anderen besprochenen Nitrobenzoësäuren respect. identisch wären. Für mich ist freilich diese Möglichkeit in Anbetracht der Löslichkeitsverhältnisse nachstehender Säuren sehr gering.

a) Citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 142°.

Zur Darstellung dieser Säure löst man eine 1 Mol. entsprechende Gewichtsmenge Benzoësäure in etwa der sechs- bis achtfachen Menge reiner concentrirter, nicht rauchender Schwefelsäure auf und lässt, ohne abzukühlen, 1 Mol. Salpetersäureäther hinzutröpfeln. Es ist nöthig,

Digitized by Google

dass sich sowohl die Temperatur der Reactionsmasse dabei auf 80 bis 100° erhöhe, als auch, dass kein Aethylnitrat unter Entbindung rother Dämpfe zersetzt werde. Ersteres bewirkt der Umstand, dass keine Abkühlung stattfindet, letzteres das Umschütteln. Nach Vollendung der Reaction und freiwilligem Abkühlen der Masse reinigt man die durch Eingiessen in Wasser abgeschiedene Säure, anfangs mittelst Thierkohle, durch dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

0,3348 Grm. der so erhaltenen Substanz gaben 0,6205 Grm. CO_2 und 0,104 Grm. H_2O = 50,54 pCt. C und 3,45 pCt. H.

Die Berechnung für $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{COOH}$ ergiebt C = 50,3 und H = 2,99.

Die Säure krystallisirt in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 141 bis 142°. 1 Thl. derselben erfordert 309,1 Thle. Wasser von 16° zur Auflösung. Sie ist demzufolge bedeutend löslicher in Wasser als die Metanitrobenzoësäure (siehe diese oben). Sie schmilzt wie diese unter heissem Wasser, ehe sie darin sich löst; in Weingeist und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ihr Geschmack ist bitter.

Bariumsalz. Dasselbe krystallisirt mittelst kohlensauren Bariums aus der Säure dargestellt in citronengelben Prismen, welche 4 Mol. Krystallwasser einschliessen.

0,9564 Grm. Substanz verloren bei 140° erhitzt 0,126 Grm. H_2O = 13,17 pCt. H_2O.

Die Berechnung für die Formel $\left(C_6H_4{}^{NO_2}_{COO}\right)_2Ba + 4H_2O$ ergiebt 13,3 pCt. H_2O.

Das wasserfreie Salz ist goldgelb und bildet, wie das wasserhaltige, Nadeln.

0,2054 Grm. Substanz gaben 0,1004 Grm. $BaSO_4$ = 28,74 pCt. Ba.

Die Berechnung für $\left(C_6H_4{}^{NO_2}_{COO}\right)_2Ba$ ergiebt 28,21 pCt. Ba.

Aethyläther. Dieser Körper wird nach der gebräuchlichen Methode durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure und Ausfällen mit-

Digitized by Google

telst Wasser bereitet. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet er schöne, grosse, gelbe Prismen, die wie der Metanitrobenzoësäureäther bei 41° schmelzen.

0,344 Grm. Substanz gaben 0,692 Grm. CO_2 und 0,1574 Grm. H_2O = 54,86 pCt. C und 5,08 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOC_2H_5\end{cases}$:

$$C = 55,30$$
$$H = 4,62$$

Amidoverbindung. Durch Reduction mit Schwefelammonium nach der gewöhnlichen Methode mittelst Einleiten von Schwefelwasserstoff in die stark ammoniakalische verdünnte Lösung der Nitrosäure auf dem Wasserbade erhält man aus derselben eine Amidobenzoësäure, deren Schmelzpunkt 4 Grade höher liegt (178°) als derjenige der Metamidobenzoësäure (174°). Sie ist dunkler gefärbt als die letztere und liefert ein in citronengelben, schwer löslichen Nadeln krystallisirendes Bleisalz. Die schwefelsaure Verbindung ist dagegen farblos. Die Säure gab folgende analytische Zahlen:

0,3262 Grm. Substanz gaben 0,729 Grm. CO_2 und 0,1584 Grm. H_2O = 60,98 pCt. C und 5,39 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases}$:

$$C = 61,31$$
$$H = 5,11$$

Das Bleisalz dieser Säure krystallisirt in citronengelben, wasserfreien, schwer löslichen Blättchen.

0,3334 Grm. Substanz gaben 0,2072 Grm. $PbSO_4$ = 42,46 pCt. Pb.

Die Formel $\left(C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COO\end{cases}\right)_2Pb$ verlangt 43,21 pCt. Pb.

Die schwefelsaure Verbindung krystallisirt wie das betreffende Salz der Metamidobenzoësäure in seideglänzenden, weissen Nadeln und wird durch Auflösen der Säure in concentrirter Schwefelsäure, Versetzen der erfolgten Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Substanz erhalten. Der neue Körper schmilzt

Digitized by Google

im wasserhaltigen Zustande bei 240° (schwefelsaure Metamidobenzoësäure bei 225°).

I. 0,3202 Grm. Substanz verloren bei 140° 0,015 Grm. H_2O = 4,68 pCt. H_2O.

II. 0,1666 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,104 Grm. $Ba\,SO_4$ = 8,57 pCt. S.

Berechnung für $\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right)_2 H_2SO_4 + H_2O = 4{,}61$ pCt. H_2O und für $\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.\right)_2 H_2SO_4 = 8{,}60$ pCt. S.

b) Citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkte 128°.

Diese Säure wird aus Benzoylchlorid bereitet derart, dass man ein Gemenge von diesem (1 Mol.) und Aethylnitrat (1 Mol.) in concentrirte Schwefelsäure eintröpfeln lässt. Es ist nicht zweckmässig, grössere Quantitäten als 15 Grm. Benzoylchlorid mit der entsprechenden Menge Salpetersäureäther auf einmal in Arbeit zu nehmen; auch ist dafür zu sorgen, dass die Reactionstemperatur zwischen 70 bis 80° schwanke. Bei der Operation entweichen reichliche Mengen von Chlorwasserstoff. Die Masse wird nach Beendigung derselben so lange hingestellt, bis nach dem Umschütteln nur noch wenig Salzsäuredämpfe entweichen, sodann in Wasser gegossen und die ausfallende Säure mittelst Thierkohle aus Wasser, wie üblich, gereinigt. Hat man vorschriftsmässig verfahren, so ist die neue Substanz durch dreimaliges Umkrystallisiren rein darzustellen; wurde hingegen durch unachtsames Operiren ein Theil des Aethylnitrats zerstört, so ist der gelben Nitrobenzoësäure Benzoësäure beigemischt, von der sie nur durch Verwandlung in das Bariumsalz mittelst kohlensauren Bariums getrennt werden kann. Im letzteren Falle wird aber der Schmelzpunkt der neuen Säure ein zwischen 130 und 133° schwankender.

Die rationell und vorschriftsmässig bereitete, in Rede stehende Nitrosäure krystallisirt in citronengelben Nadeln

Digitized by Google

vom Schmelzpunkt 128° oder 128 bis 130°. 1 Thl. derselben wird von 284,5 Thln. Wasser bei 16° gelöst. (Nach dem weiter oben Angeführten wird 1 Thl. Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127° gelöst von 379,7 Thln. Wasser derselben Temperatur.) Sie schmilzt, wie alle hier behandelten Nitrobenzoësäuren, unter heissem Wasser anfänglich zu einem Oel und hat einen bitteren Geschmack.

0,147 Grm. Substanz gaben 0,2724 Grm. CO_2 und 0,0462 Grm. H_2O = 50,53 pCt. C und 3,49 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}\right.$:

C	=	50,30
H	=	2,99

Bariumsalz. Durch kohlensaures Barium aus der Säure erhalten, krystallisirt dieses Salz in kleinen hellgelben Nadeln mit 4 Mol. Wasser. Beim Reiben wird es, zum Unterschiede von dem vorher beschriebenen Bariumsalze, elektrisch.

0,5822 Grm. Substanz gaben nach dem Erhitzen auf 130 bis 140° 0,0774 Grm. H_2O = 13,29 pCt. H_2O.

Berechnung für $\left(C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\COO\end{matrix}\right)_2 Ba + 4H_2O = 13,3$ pCt. H_2O.

Das wasserfreie Salz ist noch elektrischer wie das wasserhaltige und von intensiv gelber Farbe.

0,1876 Grm. Substanz gaben 0,090 Grm. $BaSO_4$ = 28,20 pCt. Ba.

Berechnung für $\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\COO\end{matrix}\right.\right)_2 Ba = 28,21$ pCt. Ba.

Zur Darstellung des Aethyläthers aus der bei 128° schmelzenden citronengelben Säure hat man ebenso vorsichtig zu verfahren, als bei der Darstellung des isomeren Körpers aus der Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127°. Die Darstellung ist demzufolge der weiter oben beschriebenen völlig analog, und zwar mittelst des Silbersalzes. Aus verdünntem Weingeist zwei Mal umkrystallisirt, gab der neue Aether folgende Zahlen:

Digitized by Google

0,1422 Grm. Substanz gaben 0,287 Grm. CO_2 und 0,0648 Grm. H_2O = 55,04 pCt. C und 5,06 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\ COOC_2H_5\end{matrix}\right.$:

$$C = 55,38$$
$$H = 4,62$$

Der Aether bildet citronengelbe kleine Prismen mit einem Stich in's Orange und besitzt den Schmelzpunkt 38 bis 39°. In Alkohol wie Aether ist er leicht löslich.

Amidoverbindung. Die Reduction der citronengelben Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 128° wird in ganz derselben Weise ausgeführt wie diejenige der vierten Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 127°. Es ist nur zu beachten, dass sie noch schwieriger erfolgt als diejenige der letzteren Säure. Ihre Reindarstellung geschieht aus dem Ammoniaksalze durch Ausfällen mit Essigsäure und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser.

0,2624 Grm. Substanz gaben 0,5854 Grm. CO_2 und 0,131 Grm. H_2O = 60,84 pCt. C und 5,54 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ COOH\end{matrix}$ ergiebt:

$$C = 61,31$$
$$H = 5,11$$

Diese Amidobenzoësäure ist, wie die letztbeschriebene, von bräunlicher Farbe; sie besitzt aber zum Unterschiede von ihr, wie von der Metamidobenzoësäure den Schmelzpunkt 170°. Sie krystallisirt in schlecht ausgeprägten Nadeln, die einen sehr schwach süsslichen Geschmack besitzen. Sie bildet ein röthlich gelbes amorphes, in Wasser fast unlösliches Bleisalz, welches aus der Ammoniakverbindung erhalten wird.

0,286 Grm. Substanz gaben 0,179 Grm. $PbSO_4$ = 42,75 pCt. Pb.

Berechnung für $\left(C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\ COO\end{matrix}\right)_2Pb$ = 43,21 pCt. Pb.

Digitized by Google

c) Citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 135°.

Lässt man bei der Einwirkung von Aethylnitrat auf in Schwefelsäure gelöste Benzoësäure die Temperatur nicht höher als 50 bis 60° sich steigern, so erhält man, wenn man im Uebrigen gleich wie bei der Darstellung der citronengelben Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 142° verfährt, eine solche, welche bei 135° flüssig wird. Sie krystallisirt in citronengelben, bitter schmeckenden Nadeln, von denen 1 Thl. gelöst wird durch 340,9 Thle. Wasser von 16°.

0,1834 Grm. Substanz gaben 0,3366 Grm. CO_2 und 0,057 Grm. H_2O = 50,05 pCt. C und 3,45 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOH\end{cases}$:

C = 50,3
H = 2,99

Diese Säure ist in ihrem chemischen Verhalten identisch mit der citronengelben Säure vom Schmelzpunkt 128°. Sie liefert denselben Aether und dieselbe Amidosäure wie diese. Merkwürdiger Weise ist aber nicht allein ihr Schmelzpunkt, sondern (erheblich sogar) auch ihre Löslichkeit von der bei 128° schmelzenden abweichend.

Anschliessend an obige Untersuchungen und dieselben zum Theil ergänzend, will ich hier die Resultate einer vergleichenden Untersuchung über die Azobenzoësäuren folgen lassen. Dieselben beziehen sich auf die Ortho-, Meta- und Paraderivate der Benzoësäure mit Ausnahme einer einzigen Azosäure, welche sich von der oben beschriebenen citronengelben Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 142° herleitet.

Digitized by Google

Untersuchung über die isomeren Azobenzoësäuren.

In seiner ausführlichen Abhandlung „über eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen" hat Strecker[1]) zuerst die Azobenzoësäure darzustellen gelehrt, mittelst Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf die Nitrobenzoësäure. Die letztere ist von Strecker nach der Gerland'schen Methode[2]) dargestellt, nämlich aus Benzoësäure mit Salpeter und Schwefelsäure. Derselbe hat die Azobenzoësäure als ein hellgelbes unkrystallinisches, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver bezeichnet und zur Charakterisirung verschiedene Salze von ihr bereitet. Von diesen war hauptsächlich der Aether charakteristisch durch seine goldgelben glänzenden Nadeln, seinen Schmelzpunkt, der nahe dem Siedepunkte des Wassers lag, und seine Leichtlöslichkeit in Alkohol sowie Aether. Reichenbach und Beilstein[3]) beschrieben darauf die Azosäure der Nitrodracylsäure (Parazobenzoësäure), welche sie fast zu gleicher Zeit mit Bilfinger[4]) erhalten hatten. Letzterem zufolge war Azodracylsäure wasserfrei, während nach Strecker Azobenzoësäure ein halbes Molekül Wasser einschloss. Reichenbach und Beilstein fanden aber gleichfalls die Azodracylsäure mit einem halben Molekül Wasser behaftet, doch erklärten sie die Isomerie der letzteren Säure mit der Azobenzoësäure durch die Existenz ihres Ammoniaksalzes, welches von Strecker aus seiner Säure nicht erhalten werden konnte.

Durch diese Untersuchungen waren offenbar die in Rede stehenden Azobenzoësäuren sehr ungenügend charakterisirt und wurde ich deshalb versucht, an die Identität der Azodracylsäure mit der Azobenzoësäure Strecker's zu glauben. Dieselbe ist nicht bestätigt worden, eben so

---

1) Ann. Chem. Pharm. **129**, 129.
2) Jahresber. der Chemie 1854, S. 414.
3) Ann. Chem. Pharm. **132**, 144.
4) Daselbst **135**, 152.

wenig wie die folgende Vermuthung, dass die Orthoazobenzoësäure mit einer der anderen Azobenzoësäuren identisch sei. Es bilden im Gegentheil alle drei Säuren von einander verschiedene Aether, und da diese wohl charakterisirte Verbindungen sind, so glaube ich auf Grund derselben die bis jetzt nicht scharf genug bewiesene Isomerie der Ortho-, Meta- und Parazobenzoësäure aussprechen zu dürfen.

Vor einiger Zeit hat Claus[1]) Untersuchungen über Azobenzoësäuren veröffentlicht. Da aber bis zu der Zeit, wo ich die meinigen in Angriff nahm, keine weiteren Berichte von demselben erschienen waren, so sind diese Untersuchungen zur Ausführung gekommen.

Ortho-, Meta- und Parazobenzoësäure unterscheiden sich im freien Zustande fast gar nicht von einander. Sie sind sämmtlich gelblichbraune bis rothbraune, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen. Obgleich die Orthosäure bis jetzt nicht bekannt war, so habe ich sie, wenn auch dargestellt, doch nicht in ihren Metallsalzen untersucht, sowie selbst nicht analysirt. Sie ist sehr schwierig rein darzustellen. Der Aethyläther ist hingegen eine sehr leicht rein herzustellende Substanz mit ausgezeichneten Eigenschaften, und ich habe daher die Formel für die Azosäure aus dieser hergeleitet.

Aether der Orthoazobenzoësäure.

Derselbe entsteht nach der Strecker'schen Methode aus dem Aether der Orthonitrobenzoësäure, welcher zuerst von Beilstein und Kuhlberg[2]) erhalten und beschrieben wurde. Die Eigenschaften dieses Aethers (Schmelzpunkt 30°) fand ich mit den dortigen Angaben übereinstimmend, doch habe ich gefunden, dass seine Krystallisationsfähigkeit sehr gering ist. Aus dem Oele, welches ich anfangs erhielt, sonderten sich beim Abkühlen nur wenig Krystalle

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 724.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **163**, 137.

Digitized by Google

ab und doch zeigte der Azoäther des hinterbliebenen Oeles von demjenigen der Krystalle keine Verschiedenheit. Derselbe bildet hochrothe Nadeln von der Farbe des zweifach chromsauren Kaliums, die sich ziemlich schwierig in heissem Alkohol, leichter in Aether, nicht in Wasser lösten und bei 138 bis 139° schmolzen. Die Analyse ergab:

0,1491 Grm. Substanz lieferten 0,3610 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O = 66,03 pCt. C und 6,22 pCt. H.

Berechnet für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N = \!=\!=\!=\!=\!=\!=\!=\!= N \\ COO\,C_2H_5 \quad H_5C_2\,OOC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$:

$$C = 66,25$$
$$H = 5,52$$

Die Strecker'sche Methode ist der Art, dass man Natriumamalgam auf den in Alkohol gelösten Nitrobenzoëäther einwirken lässt und dafür Sorge trägt, dass mit Essigsäure das Natriumhydroxyd sogleich bei seiner Entstehung gebunden wird. Nach vollendeter Reaction fällt man mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um.

Aether der Parazobenzoësäure.

Dieser Aether ist bereits von Beilstein und Reichenbach[1]) erhalten worden, aber nicht näher charakterisirt, als mit den Worten: „Wir erhielten glänzende braunrothe Krystallnadeln, welche offenbar aus Azodracylsäureäther bestanden.“ Ich habe mich deshalb veranlasst gefunden, den fraglichen Körper selbst zu bereiten und zwar auf dieselbe Weise nach Strecker aus Paranitrobenzoësäure, wie den Orthoazobenzoësäureäther. Den Aether der Paranitrobenzoësäure fand ich mit den Eigenschaften begabt, wie sie in den Annalen und Handbüchern angegeben sind (Schmelzpunkt 57°). Nach der Reaction mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und dem Ausfällen mit Wasser erhielt ich weissliche faserige Massen, die in heissem Alkohol sowie Aether leicht, in kaltem Alkohol schwierig, in Wasser nicht löslich waren. Aus Alkohol umkrystalli-

---

1) Ann. Chem. Pharm. **132**, 148.

Digitized by Google

sirt zeigten sie röthlichgelbe dicke Prismen und den Schmelzpunkt 88°. Ueber Schwefelsäure getrocknet lieferten:

0,216 Grm. Substanz 0,5195 Grm. CO_2 und 0,1214 Grm. H_2O = 65,6 pCt. C und 6,17 pCt. H.

Berechnet: C = 66,25; H = 5,52 pCt.

Aether der Metazobenzoësäure.

Derselbe ist der von Strecker zuerst dargestellte Körper. Er entsteht nach meinen Beobachtungen sowohl aus der Nitrobenzoësäure von 127°, als auch derjenigen von 141° Schmelzpunkt, aus der ersteren wenigstens dann, wenn ich zur Aetherificirung der Nitrosäure die gewöhnliche Methode mittelst Salzsäure anwendete (siehe weiter oben). Nach Strecker[1]) ist der in Rede stehende Azoäther eine in rothgelben Nadeln krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Substanz, welche wenige Grade unter dem Siedepunkte des Wassers schmilzt. Ich fand ihren Schmelzpunkt bei 99°[2]) (nach sehr sorgfältigem mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol), und da ich auch die anderen Eigenschaften derselben übereinstimmend mit den Strecker'schen Angaben fand, so habe ich auf eine Analyse verzichtet.

Azoäther aus der citronengelben Nitrobenzoësäure (142° Schmelzpunkt).

Die Darstellungsmethode dieses Aethers ist genau die gleiche, wie die für die vorhergehenden isomeren Körper angegebene. Der Aether besteht aus orangerothen Prismen, die in Alkohol leicht löslich sind und bei 102° schmelzen. Im Uebrigen ist er dem Metazobenzoësäureäther sehr ähnlich.

---

1) Ann. Chem. Pharm. **129**, 129.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 252. Die vorläufige Mittheilung giebt 97° an.

Digitized by Google

0,2708 Grm. Substanz gaben 0,6552 Grm. CO_2 und 0,147 Grm. H_2O = 65,99 pCt. C und 6,03 pCt. H.

Berechnung: C = 66,25 und H = 5,52 pCt.

Obwohl für obige vergleichende Untersuchungen nichts weiter als die Aether der betreffenden Körper hinzugezogen sind, so schliesse ich dennoch den Ergebnissen zufolge mit Sicherheit auf die Isomerie der Ortho-, Meta- und Parazobenzoësäure. Diejenige der Metazobenzoësäure mit der Azosäure aus der citronengelben Nitrosäure stützt sich allerdings nur auf eine Schmelzpunktsdifferenz von drei Graden. Doch dürfte dieselbe hinreichen, um auf Grund des abweichenden Verhaltens der betreffenden Nitrosäuren von den isomeren Nitrobenzoësäuren die Isomerie dieser Azosäure mit den übrigen festzustellen. — Ich theile nun die Resultate einer Untersuchung mit, welche mit der bisher abgehandelten im Zusammenhange stehen und Darstellung wie Eigenschaften eigenthümlicher molekularer Verbindungen betreffen.

II. Benzoënitrobenzoësäuren.

1) Benzoënitrobenzoësäure aus der vierten Nitrobenzoësäure.

Die Existenz molekularer Verbindungen nach festen Verhältnissen muss in allen Fällen angenommen werden, wo ein chemisches Individuum vorliegt und wir die Existenz dieser Verbindung nicht deuten können mit Hülfe der Affinitätslehre. Nach Alex. Naumann's[1]) Ausführungen kommt solchen Molekülverbindungen eine ähnliche feste Constitution zu, wie sie für atomistische Verbindungen allgemein angenommen werden. Es sind Fälle bekannt, dass Molekularverbindungen einen doppelten Austausch in gleicher Weise eingehen[2]) wie die atomistischen, ja dass in

---

1) Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen, Heidelberg 1872.

2) Marquart, dies. Journ. 1870 [2] 1, 434.

Digitized by Google

dieselben eine Substitution (mit Brom) bewirkt werden kann, ohne dass das zusammengesetzte Molekül sich dabei in seine Componenten spaltet. Letzteres ist beispielsweise nachgewiesen für das Pikrinsäure-Naphtalin[1]). Auch beweist der constante Schmelzpunkt der Verbindungen von Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen[2]) (Pikrinsäure-Benzol, Pikrinsäure-Naphtalin, Pikrinsäure-Monobromnaphtalin[3])), dass Molekülverbindungen in flüssiger Form existenzfähig sind.[4])

Ein ganz besonderes Interesse müssen indess Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen erregen, wenn es gelingt, dieselben in Gasform zu bringen. Man hat angenommen, dass eine Molekülverbindung in Gasform nicht existenzfähig sei, und dies als Unterscheidungsmerkmal für diese Körper von den atomistischen Verbindungen angenommen; indessen ergeben die Ausführungen von Naumann (l. c.) die Theorie, dass eine jede Molekülverbindung nach festen Verhältnissen in Gasform existiren kann, wenn nur die Zersetzungstemperatur derselben höher liegt als diejenige des Ueberganges in Gasform. Hält man sich an die herrschenden Vorstellungen über die Valenz des Kohlenstoffs, so ist bereits von Naumann[5]) bewiesen, dass dem Essigsäuredampf bei niederer Temperatur und vermindertem Normaldruck eine Dichte zukommt, welche beweist, dass in demselben Molekülverbindungen der Essigsäure neben einfachen Molekülen, $C_2H_4O_2$, vorkommen. Es ist gleichfalls eine Dampfdichtebestimmung für das Phosphorpentachlorid von Wurtz[6]) bekannt, welche bei sehr niederer Temperatur annähernd die Zahl 7,2 ($= PCl_5$) ergab.

In der aromatischen Reihe sind schon vor geraumer

---

1) Wichelhaus, Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 305.

2) Fritzsche, Jahresber. d. Chemie 1857, S. 456.

3) Wichelhaus, Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 305.

4) Vgl. auch Naumann, Alaun; Molekülverbindungen S. 48 und Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1630.

5) Ann. Chem. Pharm. **155**, 325.

6) Ber. Berl. chem. Ges. 1869, S. 169.

Digitized by Google

Zeit von Gerhardt Verbindungen dargestellt worden, welche aus Benzoylchlorid mit den Natriumsalzen anderer Säuren erhalten, zu den Molekularverbindungen zu rechnen sind, obwohl sie sich etwas abweichend von den hier in Rede stehenden verhalten. Es sind dies: Benzoë-Essigsäure, Benzoë-Zimmtsäure, Benzoë-Stearinsäure. Das Attribut -Säure ist indessen bei diesen Verbindungen nicht gut gewählt, da sie sich nicht wie einheitliche Säuren verhalten, sondern bei der Einwirkung von Basen in ihre Componenten zerfallen. Auch lassen sie sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Die von Gerhardt bei der Darstellung obiger Körper erhaltene Nitrobenzoëbenzoësäure[1]) (aus Benzoylchlorid und nitrobenzoësaurem Natron) ist denselben in ihrem Verhalten analog. Sie ist daher keine Säure und darf mit der hier behandelten, von mir benannten Benzoënitrobenzoësäure nicht verwechselt werden.

Es hat zuerst Salkowski[2]) eine molekulare Verbindung von Benzoësäure mit Paranitrobenzoësäure beschrieben, von welcher er ein Bariumsalz darstellte und die sich danach wie eine Säure verhielt. Später[3]) bereitete derselbe andere Salze aus der gleichen Verbindung, doch gelang es ihm nicht, ausser dem Calciumsalz ein anderes Salz von Benzoëmetanitrobenzoësäure zu erhalten. Diese Thatsache stimmt mit meinen Beobachtungen überein, da ich mich vergeblich bemüht habe, ein benzoëmetanitrobenzoësaures Barium zu bereiten. Auch bei der vierten Nitrobenzoësäure ist mir die Darstellung einer solchen Verbindung nicht geglückt, obwohl ich eine reine Benzoënitrobenzoësäure aus der vierten Nitrobenzoësäure mit Benzoësäure, sowie den Aether dieser Verbindung erhalten konnte.

Der Aether entsteht nach folgender Methode. Benzoësäure (1 Mol.) wird in wasser-, sowie alkoholfreiem Aether gelöst und die mit (1 Mol.) Aethylnitrat vermischte

---

1) Ann. Chem. Pharm. 87, 158.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 24.
3) Daselbst 1877, S. 1257.

Digitized by Google

Lösung eingetröpfelt in reine, concentrirte, nicht rauchende Schwefelsäure. Wenn dabei die Temperatur des Reactionsgemisches auf 50° gestiegen ist, so erhält man sie durch Abkühlen bis zum vollendeten Eintropfen auf diesen Punkt und erwärmt nachher im 50° warmen Wasserbade, um sie stetig zu machen und zwar so lange, bis die Masse beim Abkühlen nicht mehr erstarrt. Darauf giesst man in Wasser, hebt die aufschwimmende ätherische Schicht ab, entfernt davon den Aether, wäscht die so gewonnene ölige oder halbfeste Masse mit kohlensaurem Natron in der Wärme und destillirt das hinterbleibende Oel nach dem Trocknen. Dabei destilliren zunächst grössere Antheile von bei 211° siedendem Benzoësäureäther. Aus den folgenden, von 250 bis 290° übergehenden Fractionen scheiden sich erhebliche Antheile von Metanitrobenzoësäureäther (Schmelzpunkt 41°) ab, deren Absonderung aus den zwischen 270 und 285° siedenden Destillaten häufig erst nach mehreren Tagen erfolgt. Es gelingt erst nach etwa 7 bis 8 Rectificationen, ein zwischen 282 und 285° siedendes Produkt zu erhalten, das am besten im luftverdünnten Raum (200 Mm. Druck) zur völligen Reinigung destillirt wird. Seinem ganzen Verhalten, sowie der Darstellung nach besteht dasselbe aus einer molekularen Verbindung von

Benzoëäther und Nitrobenzoëäther.

I. 0,2841 Grm. Substanz gaben 0,6487 Grm. CO_2 und 0,1462 Grm. H_2O = 62,27 pCt. C und 5,72 pCt. H.

II. 0,2302 Grm. Substanz gaben 0,5260 Grm. CO_2 und 0,1268 Grm. H_2O = 62,31 pCt. C und 6,11 pCt. H.

III. 0,251 Grm. Substanz gaben 10,5 Ccm. N (b = 728,2 Mm.; w = 75 Mm.; t = 7°) = 4,83 pCt. N.

Berechnung für die Formel

$$C_6H_5COOC_2H_5 . C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOC_2H_5\end{cases}:$$

C	=	62,6
H	=	5,5
N	=	4,05

Digitized by Google

Dieser Aether bildet eine grünlichgelbe Flüssigkeit von schwachem, etwas stechendem und nicht im Entferntesten an Benzoësäureäther erinnerndem Geruch. Mit Alkohol und Aether ist er leicht mischbar. Selbst unter gewöhnlichem Luftdruck lässt er sich fast ohne Zersetzung destilliren, völlig unzersetzt dagegen bei 200 Mm. Druck. Demzufolge verhält er sich sehr bemerkenswerther Weise so stabil, wie die gewöhnlichen, als atomistisch constituirt aufgefassten flüchtigen Nitroverbindungen, ja selbst stabiler, als eine ganze Reihe bekannter Substitutionsprodukte der organischen Chemie.

Bei der Verseifung dieses Benzoënitrobenzoësäureäthers mit wässrigem Kali entsteht nun eine von mir als Benzoënitrobenzoësäure bezeichnete Substanz. Aus dem Rohprodukt wird sie durch Ausfällen mittelst Salzsäure und zweimaliges Umkrystallisiren des Präcipitats gewonnen. Sie besteht sodann aus kleinen matten, in heissem Wasser leicht löslichen Nadeln, die zwischen 136 und 137° schmelzen und bei 130° wieder erstarren. Die Säure wird weder durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, noch durch mehrfaches Schmelzen eben so wenig zerlegt, als durch fortgesetztes Einleiten von Wasserdampf in ihre heisse wässrige Lösung. Durch diese Eigenschaften unterscheidet sie sich sehr erheblich von der von Salkowski[1]) beschriebenen Verbindung aus Benzoësäure und Metanitrobenzoësäure, welche letztere zwischen 125 und 135° schmilzt und bei der Destillation mit Wasserdampf in ihre Componenten zerfällt. — 1 Thl. meiner Säure wird von 861,8 Thln. Wasser bei 16° aufgenommen; sie gab folgende analytische Zahlen:

0,298 Grm. Substanz gaben 0,6352 Grm. CO_2 und 0,1096 Grm. H_2O = 58,11 pCt. C und 4,08 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_5COOH . C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}\right.$:

C = 58,01
H = 3,8

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1258.

Obwohl der Aether dieser Säure sehr beständig ist, so lässt sich doch von ihr ein Bariumsalz nicht darstellen. In heisser wässriger Lösung spaltet sie sich in Benzoësäure und die vierte Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 128 bis 130°), und eigenthümlicher Weise geht diese Umsetzung auch vor sich, wenn man die ammoniakalische Auflösung der Benzoënitrobenzoësäure mit Chlorbarium versetzt. Es fällt sodann das nitrobenzoësaure Barium aus, während das benzoësaure Salz in Lösung bleibt. — Die Analyse der gewonnenen, durch Umkrystallisiren gereinigten Nitrobenzoësäure ergab:

0,1668 Grm. Substanz gaben 0,3062 Grm. CO_2 und 0,052 Grm. H_2O = 50,06 pCt. C und 3,4 pCt. H.

Berechnung: C = 50,3; H = 2,99.

Die hier beschriebene Benzoënitrobenzoësäure lässt sich auch auf directem Wege durch unvollständige Nitrirung der Benzoësäure erhalten. Es ist nur zu beachten, dass die Temperatur der Reactionsmasse dabei nicht über 60° steigt. Das Rohprodukt wird darauf so lange mit Wasserdampf destillirt, bis eine Probe des Destillats durch Eisenchlorid nicht mehr getrübt wird. Endlich krystallisirt man die Säure noch drei Mal um. Sie zeigt, auf diese Weise bereitet, den gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt, wie die synthetisch erhaltene, und zerfällt mittelst kohlensauren Bariums in die vierte Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 135°) und Benzoësäure. Dies ist, wie ich an dieser Stelle (siehe weiter oben) noch einmal wiederholen will, der Grund für die oben angeführte Thatsache, dass unter gewissen Umständen die völlige Entfernung der Benzoësäure aus dem rohen Nitrirungsgemisch derselben nicht gelingt.[1]) — Die direct bereitete Benzoënitrobenzoësäure lieferte folgende Procentzahlen:

0,1526 Grm. Substanz gaben 0,3218 Grm. CO_2 und 0,0578 Grm. H_2O = 57,51 pCt. C und 4,20 pCt. H.

(Berechnung: C = 58,01; H = 3,8.)

---

[1]) Vgl. Leo Liebermann, Ber. Berl. chem Ges. 1877, S. 862.

Digitized by Google

2) Citronengelbe Benzoënitrobenzoësäure.

Mit der soeben beschriebenen Benzoënitrobenzoësäure gleichen Schmelz- und Erstarrungspunkt, sowie gleiche Zusammensetzung zeigt eine Säure, welche sich von den oben erwähnten citronengelben Nitrobenzoësäuren herleitet. Man erhält sie in ähnlicher Weise, als wie oben für die Darstellung der citronengelben Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 128°) angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die Menge Aethylnitrat entsprechend geringer nimmt. Das Rohprodukt destillirt man mit Wasserdampf, bis das übergehende Destillat keine Benzoësäure mehr enthält, und reinigt die nun aus dem Rückstande sich abscheidende Säure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser, anfangs mittelst Thierkohle. Im reinen Zustande bildet sie matte, citronengelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 137° und Erstarrungspunkt 130°. Ihre Löslichkeit ist verschieden von der oben beschriebenen isomeren Säure. 1 Theil derselben bedarf 769,1 Thle. Wasser von 16° zur Auflösung.

0,2242 Grm. Substanz gaben 0,4724 Grm. CO_2 und 0,0826 Grm. H_2O = 57,46 pCt. C und 4,09 pCt. H.

III. Nitrobenzoëamidobenzoësäuren.

In einem der vorigen Kapitel habe ich bei Gelegenheit der Beschreibung der vierten Amidobenzoësäure erwähnt, dass dieselbe eine Verbindung mit der vierten Nitrobenzoësäure einzugehen im Stande sei.

Eigenthümlicher Weise habe ich eine ähnliche Verbindung von Metamido- und Metanitrobenzoësäure nicht erhalten können, und es ist möglich, dass diese nicht existirt. Was jene betrifft, so habe ich bereits angegeben, dass sie dann entsteht, wenn man in eine genau gesättigte ammoniakalische Lösung der vierten Nitrobenzoësäure Schwefelwasserstoff einleitet. Die Temperatur darf dabei die des kochenden Wassers sein, und ist es nöthig, mit der Zuleitung des Gases so lange fortzufahren, bis eine Probe der filtrirten heissen Lösung durch erneuertes Ein-

Digitized by Google

leiten von Schwefelwasserstoff nicht mehr getrübt wird. Man fällt sodann mit Essigsäure und reinigt das Präcipitat durch Umkrystallisiren aus Wasser.

I. 0,3036 Grm. Substanz gaben 0,6082 Grm. CO_2 und 0,116 Grm. H_2O = 54,64 pCt. C und 4,24 pCt. H.

II. 0,2876 Grm. Substanz gaben 0,576 Grm. CO_2 und 0,1135 Grm. H_2O = 54,63 pCt. C und 4,38 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}\right. \cdot C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\COOH\end{matrix}\right.$:

C = 55,26
H = 3,94

Diese Säure bildet gelbliche, schlecht ausgeprägte Nadeln, welche den Schmelzpunkt 156 bis 158° oder 158 bis 160° besitzen. 1 Thl. Säure wird bei 16° von 57,8 Thln. Wasser gelöst. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich.

Bleisalz. Dasselbe ist ein gelbes schweres Pulver, welches im feuchten Zustande dem oben beschriebenen Bleisalz der vierten Amidobenzoësäure zum Verwechseln ähnlich sieht, und in seiner Löslichkeit gegen Wasser sich fast genau so wie dieses verhält (1 Thl. Salz ist in 390 Thln. heissen Wassers löslich). Trocken ist das Salz hingegen von dem amidobenzoësauren Blei dadurch sehr gut zu unterscheiden, dass es beim Reiben stark elektrisch wird, welche Eigenschaft die andere Verbindung nicht zeigt.

0,377 Grm. Substanz gaben 0,2202 Grm. $PbSO_4$ = 39,9 pCt. Pb.

Berechnung für $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\COO\end{matrix}\right. Pb \left.\begin{matrix}NH_2\\OOC\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ = 40,66 pCt. Pb.

Die Amidobenzoënitrobenzoësäure wird durch Schwefelsäure in die vierte Nitro-, sowie in die vierte Amidobenzoësäure zerlegt. Erwärmt man sie nämlich damit gelinde, so löst sie sich leicht zu einer durch Abkühlen erstarrenden Masse. Giesst man diese im flüssigen Zustande in Wasser, so bleibt die schwefelsaure Amidobenzoësäure in Lösung, während die Nitrobenzoësäure ausfällt. Diese schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser

zwischen 135 und 136° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,2616 Grm. Substanz gaben 0,484 Grm. CO_2 und 0,0796 Grm. H_2O = 50,45 pCt. C und 3,3 pCt. H.

Berechnung für $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOH\end{cases}$:

C = 50,3
H = 2,99

Das Filtrat, welches die schwefelsaure Amidobenzoësäure enthielt, gab nach dem Verdampfen dicke gelbliche Prismen, die nach dem Umkrystallisiren bei 235° schmolzen (also den Schmelzpunkt der weiter oben beschriebenen neuen schwefelsauren Amidobenzoësäure besassen), und, durch Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, mit essigsaurem Blei den gelben schweren, für die Bleiverbindung der vierten Amidobenzoësäure charakteristischen Niederschlag erzeugten. Die aus einem Theil der schwefelsäurefreien Lösung gewonnene freie Amidobenzoësäure schmolz zwischen 156 und 160°.

Durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure ist also die Constitution des in Rede stehenden Körpers als eine molekulare Verbindung der neuen Amido- und Nitrobenzoësäure vollständig erwiesen. Sie zeigt sich beachtenswerther Weise zwar wie eine Säure, doch nicht wie eine Amidosäure, da sie keine Verbindung mit Schwefelsäure eingeht.

Auch die aus der citronengelben Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 128° dargestellte Amidobenzoësäure hat die Eigenschaft, sich mit jener zu einer molekularen Verbindung zu vereinigen. Die Darstellung derselben geschieht auf genau dieselbe Weise, wie soeben für die im vorigen Kapitel beschriebene Substanz angegeben ist. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet sie sodann bräunlich gelbe Nadeln, die zwischen 158 und 160° schmelzen, und in 96,2 Thln. Wasser von 16° zu einem Theil löslich sind. Dieser Löslichkeit zufolge ist sie isomer mit der

Digitized by Google

Amidobenzoënitrobenzoësäure aus der Nitrosäure von 127° Schmelzpunkt, sowie ausserdem durch den Umstand, dass sie mittelst Schwefelsäure in die citronengelbe Nitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 135° und die ihr entsprechende Amidosäure zerfällt.

0,209 Grm. Substanz gaben 0,4218 Grm. CO_2 und 0,0834 Grm. H_2O = 55,04 pCt. C und 3,43 pCt. H.

(Berechnung: C = 55,26; H = 3,94.)

Die Säure liefert ein gelbes Bleisalz, das wie ihr Isomeres beim Reiben stark elektrisch wird, indessen von mir nicht analysirt wurde.

Marburg, December 1877.

Ueber Löslichkeit der drei Oxybenzoësäuren und der Benzoësäure in Wasser;

von

Dr. **H. Ost.**

Die Angaben über die Löslichkeit der Salicylsäure in Wasser lauten sehr verschieden. Während nach Versuchen von Kolbe aus dem Jahre 1860[1]) 1 Thl. Säure 1087 Thle. Wasser von 0° zur Lösung bedarf, scheint jetzt allgemein als richtiges Löslichkeitsverhältniss bei 0° etwa 1 : 500 und bei Zimmertemperatur 1 : 300 betrachtet zu werden. Auf Veranlassung des Professor Kolbe habe ich eine erneute Prüfung dieser Angaben unternommen und neben der Salicylsäure auch die beiden anderen Oxybenzoësäuren und die Benzoësäure in das Bereich der Untersuchung gezogen.

Meine Versuche haben die Zahlen Kolbe's bestätigt; bei 0° ist die Löslichkeit der Salicylsäure 1 : 1050 — 1 : 1100;

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **115**, 194.

Digitized by Google

bei Zimmertemperatur setzen Lösungen von 1:300 noch beträchtliche Mengen Krystalle ab, solche von 1:500 jedoch scheiden nach mehrtägigem Stehen bei + 8 bis + 10° nichts mehr aus.

Um das richtige Löslichkeitsverhältniss zu finden, muss man hinreichend concentrirte Lösungen anwenden, aus denen beim Erkalten viel feste Substanz auskrystallisirt. Aus verdünnten Lösungen, z. B. aus solchen, welche 1 Thl. Säure auf 400 Thle. Wasser enthalten, krystallisirt die Salicylsäure bei 0° nur äusserst langsam; sie hat, auch nachdem schon Krystallisation eingetreten ist, grosse Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden, so dass nach 14 Tagen der Gehalt der Lösung immer noch abnimmt. Lösungen von 1:600 und schwächere krystallisiren bei 0° überhaupt nicht mehr, dagegen ist bei heiss bereiteten Lösungen von 1:50 oder 1:100 schon nach 24stündigem Stehen im Eis die Salicylsäure soweit auskrystallisirt, dass nahezu das richtige Löslichkeitsverhältniss von etwa 1:1000 erreicht ist. Es macht sich also ein entschiedener Einfluss der Masse des ausgeschiedenen festen Körpers auf das gelöst Bleibende geltend.

Aehnlich verhalten sich Paraoxy- und Oxybenzoësäure; auch diese krystallisiren um so rascher vollständig aus, je concentrirter die Lösungen sind; jedoch sind die Differenzen hier nicht so gross, wie bei der Salicylsäure; noch geringer sind sie bei der Benzoësäure. Andere Substanzen, z. B. chlorsaures Kali, salpetersaures Kali und Kochsalz krystallisiren auch bei Anwendung verdünnter Lösungen beim ruhigen Stehen rasch und vollständig aus; nur wenn die Krystallausscheidung eine sehr geringe ist, zeigen sich auch bei diesen anorganischen Salzen Spuren von Uebersättigung.

Die Versuche sind fast sämmtlich bei 0° ausgeführt. Starke Literflaschen wurden mit den heissen Lösungen gefüllt und nach dem Erkalten, lose verschlossen, in einer Eiskiste aufgestellt; sie waren fortwährend bis oben mit Eis umgeben. Bei einigen Versuchen standen

Digitized by Google

die Flaschen im Keller, wo die Temperatur während der ganzen Versuchsdauer nur um 1° schwankte.

Der Gehalt der Lösungen nach dem Auskrystallisiren wurde bei den Säuren durch Titriren bestimmt; kleine Mengen derselben wurden durch trockne Filter filtrirt und gemessene Volumina des Filtrats mit Zehntel-Normallauge titrirt.[1]) Bei den Salzen wurden je 5 oder 10 Cc. der klaren Lösung mit der Pipette herausgenommen und nach Verdampfen der Rückstand gewogen. Nach dem Herausnehmen einer Probe wurde der Inhalt der Flaschen jedesmal tüchtig durchgeschüttelt. Natürlich änderte sich das ursprüngliche Verhältniss der angewandten Substanz zum Wasser allmählich etwas, jedoch nur unwesentlich für den vorliegenden Zweck.

1. Salicylsäure (bei 0°).

A. Chemisch reine, wiederholt aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Wasser umkrystallisirte Säure. Schmelzpunkt 155°.

Concentration d. angewandt. Lösungen.	1 : 500	1 : 400	1 : 400	1 : 200	1 : 200	1 : 100	1 : 50
	Gehalt der Lösungen nach dem Auskrystallisiren:						
Nach 1tägig. Stehen in Eis	1 : 532	1 : 395	1 : 650	1 : 690	1 : 830	1 : 1006	1 : 995
Nach 2 Tagen	—	—	1 : 680	—	1 : 850	—	—
„ 3 „	1 : 723	1 : 770	1 : 700	1 : 915	1 : 900	1 : 1055	1 : 1070
„ 5 „	1 : 725	1 : 815	1 : 737	1 : 962	1 : 915	1 : 1070	1 : 1076
„ 7 „	—	—	1 : 780	—	1 : 955	—	—
„ 10 „	—	1 : 870	—	1 : 1061	—	1 : 1101	1 : 1048

[1]) Zum Controliren der Normal- und Zehntel-Normal-Lösungen bediene ich mich der krystallisirten Salicylsäure, wie sie Hr. Dr. von Heyden in den Handel bringt. Dieselbe ist, wie auch aus ihrer Löslichkeit hervorgeht, vollkommen rein, 1,38 Grm. der Trockensubstanz neutralisiren genau 0,04 Grm. Natronhydrat oder 100 Cc. Zehntel-Normallauge.

Digitized by Google

B. Käufliche krystallisirte Säure (bei 0°). Schmelzpunkt 155,5—156°.

Concentration der angewandten Lösungen.	1 : 700	1 : 400	1 : 200	1 : 100	1 : $66^2/_3$
Nach 1 Tage	Krystallisirt nicht.	1 : 500	1 : 780	1 : 950	—
„ 2 Tagen		1 : 780	1 : 810	—	—
„ 3 „		1 : 805	1 : 840	—	—
„ 5 „		1 : 828	1 : 925	—	1 : 1035
„ 7 „		1 : 863	1 : 955	—	—
„ 14 „		—	—	1 : 1035	—

C. Eine andere, aus sehr vielem Wasser krystallisirte Säure (bei 0°). Schmelzpunkt $155^1/_2$—156°.

Concentration der angewandten Lösungen.	1 : 400	1 : 200	1 : 50
Nach 1 Tage	1 : 420	1 : 580	—
„ 2 Tagen	1 : 570	1 : 600	—
„ 3 „	1 : 570	1 : 617	—
„ 5 „	1 : 577	1 : 615	1 : 1050
„ 7 „	1 : 578	1 : 625	—

D. Eine nicht ganz reine Säure (bei 0°). Schmelzpunkt 153°.

Concentration der angewandten Lösungen.	1 : 400	1 : 200	1 : 100
Nach 1 Tage	1 : 410	1 : 670	1 : 725
„ 3 Tagen	1 : 572	1 : 742	—
„ 5 „	1 : 618	1 : 795	—
„ 10 „	1 : 722	1 : 836	—
„ 14 „	—	—	1 : 862

Digitized by Google

II. Benzoësäure (bei 0°).

Chemisch rein, wiederholt krystallisirt. Schmelzp. 122°.

Concentration d. angewandt. Lösungen.	1 : 550	1 : 500	1 : 400	1 : 200	1 : 100	1 : 50
Nach 1 Tage	Nichts auskrystallisirt.			1 : 567	1 : 604	1 : 612
„ 8 Tagen	Nichts auskryst.	1 : 591	1 : 619	1 : 633	1 : 643	1 : 638
„ 14 „	—	—	—	1 : 640	—	1 : 643

III. Paraoxybenzoësäure (bei 0°).

Chemisch rein. Schmelzp. 210,5°.

Concentration der angewandten Lösungen.	1 : 400	1 : 250	1 : 200	1 : 100	1 : 50	1 : 20
Nach 1 Tage	—	1 : 250	1 : 276	1 : 411	1 : 392	1 : 522
„ 3 Tagen	Nichts auskryst.	1 : 503	1 : 542	1 : 577	1 : 580	1 : 586
„ 8 „	1 : 485	1 : 566	1 : 574	1 : 580	1 : 577	1 : 574
„ 14 „	—	-		1 : 577	—	1 : 577

IV. Oxybenzoësäure (bei 0°).

Aus Sulfobenzoësäure; wiederholt umkrystallisirt.
Schmelzpunkt 199,5°.

Concentration der angewandten Lösungen.	1 : 300	1 : 200	1 : 100	1 : 50	1 : 20
Nach 1 Tage	—	—	1 : 110	1 : 229	1 : 250
„ 3 Tagen	—	—	1 : 212	1 : 254	1 : 264
„ 8 „	Nichts auskrystallisirt		1 : 248	1 : 269	1 : 270
„ 14 „	—	—	1 : 250	—	1 : 264

Die richtigen Löslichkeitsverhältnisse sind also bei 0° für

Salicylsäure	1 : 1050 — 1 : 1100
Benzoësäure	1 : 640
Paraoxybenzoësäure	1 : 580
Oxybenzoësäure	1 : 265.

Digitized by Google

Kolbe fand 1860 für die Salicylsäure 1:1087, für die Benzoësäure 1 : 607.

Alle vier Säuren, am auffallendsten die Salicylsäure, gebrauchen also zum vollständigen Auskrystallisiren aus verdünnten Lösungen viel längere Zeit, als aus concentrirten. Um zu prüfen, ob diese Trägheit beim Krystallisiren aus verdünnten Lösungen allgemeiner vorkommt, wurden noch folgende Versuche angestellt.

V. Kalisalpeter.

A. Bei 8—9°.

In 5 Thln. Wasser heiss gelöst etwa	5 Thle. Salpeter.	$2^1/_2$ Thle.	$1^1/_4$ Thle.	1 Thl.
Gehalt der Lösungen nach dem Krystallisiren in 10 Cc.:				
Nach 1 Tage (Temp. 8°)	1,7045 Grm.	1,703 Grm.	1,718 Grm.	1,828 Grm. 1,819 „ (nur sehr wenig auskrystallisirt)
Nach 2 Tagen (Temp. 8°)	1,6915 „	1,704 „	— „	—
Nach 8 Tagen (Temp. 9°)	1,755 „	— „	— „	1,738 Grm.

B. Bei 0°.

	Heiss gesätt. Lösung.	Lösung 1 : 5 aq.
In 10 Cc. Lösung sind enthalten:		
Nach 2 Tagen	1,2815 Grm.	1,2745 Grm.

VI. Chlorsaures Kali (bei 0°).

	Heiss gesätt. Lösung.	Bei ca. 25° gesättigt.	Bei ca. 10° gesättigt.	Bei wenig üb. 0° gesättigt.
In 5 Cc. Lösung sind enthalten:				
Nach 1 Tage	0,1595 Grm. 0,160 „	0,1595 Grm. 0,1595 „	0,159 Grm. 0,159 „	0,1635 Grm. 0,1630 „ (nur sehr wenig auskrystallisirt)
Nach 3 Tagen	0,1605 „	— „	— „	0,1615 Grm.

VII. Kochsalz.

A. Bei 8—9°.

	Siedend gesättigte Lösg.	Bei Zimmertemp. gesätt.
In 10 Cc. Lösung sind enthalten:		
Nach 3 Tagen	3,189 Grm.	3,172 Grm.

B. Bei 0°.

	Heiss gesätt. Lösung.	Heiss gesätt., m. einem grossen Ueberschuss ungelösten Salzes.
In 5 Cc. Lösung sind enthalten:		
Nach 3/4 Tag.	1,595 Grm.	1,578 Grm.
	1,596 „	1,584 „
„ 3 „	1,588 „	1,579 „

Bei diesen unorganischen Salzen zeigt sich also Uebersättigung, die bei den Oxybenzoësäuren und nach Limpricht[1]) bei vielen anderen Verbindungen sehr auffallend ist, nur in äusserst geringem Maasse und nur da, wo die Krystallausscheidung eine sehr geringe ist. Ob diese bei Löslichkeitsbestimmungen so unangenehme Erscheinung überall, wo sie stattfindet, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an fester Substanz sich aufheben lässt, wie das bei den von mir geprüften Verbindungen der Fall ist, darüber müssen weitere Versuche entscheiden. Nach V. Meyer[2]) lässt sich ein rasches, vollständiges Auskrystallisiren auch durch beständiges Umrühren der heissen Lösung bis zum Erkalten auf die gewünschte Temperatur erreichen.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 850.
[2]) Daselbst S. 998.

Digitized by Google

Bildung des Melamins aus Guanidin;

von

M. Nencki.

Wird kohlensaures Guanidin in wenig heissem Wasser gelöst und mit etwa dem gleichen Gewichte Phenol in einem offenen Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, so entweicht Kohlensäure, indem das Phenol die erstere aus dem kohlensauren Guanidin austreibt. Wenn die Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat und das Erhitzen des Gemisches dann auf dem Sandbade fortgesetzt wird, so steigt allmählich die Temperatur der Flüssigkeit und es entweicht hauptsächlich das zugesetzte Wasser, bis die Temperatur etwa 140° erreicht hat, wo nunmehr auch das Entweichen von Ammoniak bemerkbar wird. Zwischen dieser unteren Temperaturgrenze und dem Siedepunkte des Phenols ist bei allmählichem Steigen des Quecksilberfadens die Ammoniakentwicklung sehr reichlich und wird durch die Umwandlung des Guanidins zu Melamin verursacht. Um den letzteren Körper auf diesem Wege zu erhalten, habe ich es zweckmässig gefunden, die Schmelze eine halbe Stunde lang auf 160° zu erhalten. Nach dem Erkalten wird sie in wenig heissem Wasser gelöst und von einem darin unlöslichen amorphen Körper filtrirt. Aus dem Filtrate krystallisirt beim Erkalten das Melamin aus. Um es völlig abzuscheiden, wird das Filtrat mit Natronlauge im Ueberschusse versetzt. Das so ausgefällte und auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschene Melamin ist nach ein-, höchstens zweimaligem Umkrystallisiren aschefrei und analytisch rein, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

0,2388 Grm. der Substanz gaben 0,250 Grm. CO_2 und 0,1070 Grm. H_2O oder 28,94 % C und 4,97 % H. Die Formel $C_3 N_6 H_6$ verlangt 28,57 % C und 4,77 % H.

Ausserdem habe ich mich durch Vergleich dieses Melamins mit dem nach Liebig aus Melam erhaltenen, von

der Identität beider überzeugt. Aus 40 Grm. kohlensauren Guanidins erhielt ich nach diesem Verfahren 8,2 Grm. Melamin.

Was die Bildung des Melamins in dieser Reaction betrifft, so kann man sich erstens denken, dass das Guanidin unter Abspaltung von Ammoniak in Cyanamid und dieses durch Atomverschiebung in die trimolekulare Verbindung übergeht, oder auch zweitens, dass 3 Moleküle Guanidin ohne Bildung des Cyanamids als intermediäres Produkt nach der Gleichung: $[(NH_2)_2\text{-}C\text{-}NH]_3 = C_3N_6H_6 + 3NH_3$ in Melamin übergehen. Diese Reaction hätte ihr vollkommenes Analogon in der Umwandlung des Harnstoffes zu Cyanursäure: $[(NH_2)_2\text{-}CO]_3 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3$. Von der letzteren Vorstellung ausgehend habe ich, jedoch ohne Erfolg, nach einem dem Biuret entsprechenden Derivat des Guanidins gesucht, dessen Bildung und molekulare Struktur die Gleichung:

$$[(NH_2)_2\text{-}C\text{-}NH_2]_2 = \begin{array}{c} NH_2\text{-}C\text{-}NH \\ | \\ NH \\ | \\ NH_2\text{-}C\text{-}NH \end{array} + NH_3$$

veranschaulicht. Bei vorsichtigem Erhitzen von Guanidin mit Phenol bis zur Ammoniakentwicklung konnte ich in den vom auskrystallisirten Melamin filtrirten Laugen nach Entfernung des Phenols nur noch unverändertes kohlensaures Guanidin nachweisen.

Gelegentlich des Melamins möchte ich noch der Bildung eines zweiten, neuen schwefelsauren Salzes desselben Erwähnung thun. Wird Melamin in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, so krystallisirt beim Erkalten in langen Nadeln ein schwefelsaures Salz von der Zusammensetzung: $(C_3N_6H_6)_2SO_4H_2 + 2H_2O$ aus, welches von Drechsel[1]) und von J. H. Jäger[2]) analysirt wurde. Löst man jedoch dieses Salz in der nöthigen Menge warmer, mit dem doppelten bis vierfachen

---

1) Dies. Journ. [2] **11**, 284.
2) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1551.

Digitized by Google

Volumen Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure auf, so krystallisirt in kurzen, wohl ausgebildeten rhombischen Prismen ein saures Salz von der Zusammensetzung: $C_3N_6H_6SO_4H_2$ aus. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser und wird schon durch Wasser zersetzt. In heissem Wasser gelöst, krystallisirt es nicht mehr aus, sondern man erhält statt dessen beim Erkalten der Lösung die langen Nadeln des neutralen Salzes. Das saure Salz darf deshalb nicht auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen werden. Die abgeschiedenen und zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle wurden nach dem Trocknen im Exsiccator über SO_4H_2 getrocknet und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1996 Grm. der Substanz gaben 0,2110 Grm. SO_4Ba oder 36,29 % SO_3, und 0,2198 Grm. gaben 72,4 Ccm. N-Gas bei 13,5° und 728 Mm. Baromst. oder 37,02 % N. Die Formel $C_3N_6H_6SO_4H_2$ verlangt 35,70 % SO_3 und 37,50 % N.

Ueber Guanidinkohlensäureäther;

von

M. Nencki.

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Guanamine habe ich auch das Verhalten des Chlorkohlensäureäthers gegen Guanidin in den Kreis derselben gezogen und gefunden, dass Guanidin, mit Chlorkohlensäureäther zusammengebracht, unter Temperaturerhöhung sich zu Guanidodikohlensäureäther und salzsaurem Guanidin gemäss der Gleichung:

$$[HN{:}C{:}(NH_2)_2]_3 + (ClCO_2{\cdot}C_2H_5)_2 = HN{:}C{:}(NH{\cdot}CO_2{\cdot}C_2H_5)_2 + (CN_3H_5HCl)_2$$

umsetzt.

Guanidindikohlensäureäther mit alkoholischem Ammoniak auf 100° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, lieferte eine Base, der ich damals die Formel $C_8N_6H_{18}O_4$ beilegte

Digitized by Google

und sie Guanolin[1]) nannte. Zur Verdoppelung der einfachen aus den Analysen hervorgehenden Formel $C_4H_9N_3O_2$ bin ich damals hauptsächlich dadurch veranlasst worden, dass die Base auch mit überschüssiger Schwefelsäure nur ein Salz von der Zusammensetzung $C_8N_6H_{18}O_4SO_4H_2$ lieferte, weshalb ich es als ein saures betrachtete und folglich die Formel $C_8N_6H_{18}O_4$ als den einfachsten Ausdruck für die Zusammensetzung der Base angesehen habe. Nachdem ich aber gesehen, dass das Melamin mit Schwefelsäure vorzugsweise das neutrale Salz bildet und wie unbeständig das saure schwefelsaure Melamin ist, hielt ich es für wünschenswerth, ein Salz des Guanolins mit einer einbasischen Säure zu analysiren und so endgültig dessen molekulare Zusammensetzung festzustellen. Ich habe daher von Neuem das Guanolin dargestellt und durch Auflösen der Base in wenig verdünnter Salpetersäure das in schönen rhombischen Säulen krystallisirende salpetersaure Salz bereitet.

Die Elementaranalyse dieses Salzes zeigte nun, dass der Base nicht die verdoppelte, sondern die einfache Formel $C_4N_3H_9O_2$ zukommt.

0,3349 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,305 Grm. CO_2 und 0,1595 Grm. H_2O oder 24,83 % C und 5,23 % H. Die Formel $C_4N_3H_9O_2NO_3H$ verlangt 24,74 % C und 5,15 % H; während die Formel $C_8N_6H_{18}O_4NO_3H$ 29,53 % C und 5,84 % H verlangt.

Dem entsprechend hat auch das früher von mir analysirte Platindoppelsalz des Guanolins die normale Zusammensetzung eines Platinsalmiaks, d.h. $(C_4H_9N_3O_2)_2 2HCl PtCl_4$ und das schwefelsaure Salz ist ein neutrales, nach der Formel $(C_4H_9N_3O_2)_2SO_4H_2$ zusammengesetztes Salz.

Die Formel $C_4H_9N_3O_2$ des Guanolins ist aber die empirische Formel des Guanidinmonokohlensäureäthers:

$$C \begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5 \end{cases}$$

und ich zweifle nicht daran, dass die von mir als Guanolin bezeichnete Base wirklich dieser Aether ist. Seine Entstehung aus dem Guanidodikohlen-

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1589.

säureäther beim Erhitzen mit Ammoniak erklärt sich dadurch sehr einfach:

$$C\begin{array}{l}\diagup NH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5\\ =NH\\ \diagdown NH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5\end{array} + NH_3 = C\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5\end{array} + NH_2\text{-}CO_2\text{-}C_2H_5.$$

Guanidodikohlensäureäther. Guanidomonokohlensäureäther. Urethan.

Die von mir erhaltenen Resultate, verglichen mit denen, die kürzlich Bässler[1]) bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des Chlorkohlensäureäthers zu Cyanamid erhielt, zeigen, dass zwischen Guanidin und Cyanamid in ihrem Verhalten gegen Reagentien eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung besteht. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Cyanamid entsteht, ähnlich wie beim Guanidin, der Cyamidodikohlensäureäther, und ebenso wird der letztere durch Einwirkung von Ammoniak in Cyamidokohlensäureäther und Urethan gespalten. Diese Aehnlichkeit im Verhalten gegen Reagentien lässt auf eine Aehnlichkeit in der molekularen Structur der beiden Körper schliessen.

Leichte Darstellung des Milchsäuretrichloräthylidenäthers;

von **M. Nencki.**

Vor Kurzem haben O. Wallach und Th. Heymer[2]) durch Erhitzen von Trichlormilchsäure mit wasserfreiem Chloral das Chloralid synthetisch dargestellt. Auf ähnliche Weise haben sie ferner durch Erhitzen von syrupförmiger Milchsäure mit überschüssigem, wasserfreiem Chloral auf 150—160° den Milchsäuretrichloräthylidenäther:

$$CH_3\text{-}CH\begin{array}{c}\diagup COO \diagdown\\ \diagdown\ O\ \diagup\end{array}CH\text{-}Cl_3$$

erhalten. Ich habe nun gefunden, dass dieser Aether leicht in jeder beliebigen Menge erhalten werden kann, wenn Chloralhydrat in der äquivalenten Menge syrupförmiger Milchsäure durch Erwärmen auf dem Was-

1) Dies. Journ. [2] **16**, 125.

2) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 545.

Digitized by Google

serbade gelöst wird und der Lösung etwa das gleiche Gewicht wie das des angewendeten Chlorals conc. englischer Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Flüssigkeit wird trübe, erwärmt sich beträchtlich und nach Wasserzusatz scheidet sich der Aether als ein schweres Oel zu Boden. Durch Waschen mit Wasser wird die Schwefelsäure entfernt und der Aether über Chlorcalcium getrocknet, wobei er meistentheils krystallinisch erstarrt. Der Destillation unterworfen ging der Aether bis auf den letzten Rest zwischen 218 bis 220^0 bei 714 Baromst. über. Die Elementaranalyse des Aethers ergab mit der Formel $C_5 Cl_3 O_3 H_5$ übereinstimmende Zahlen (gef. 27,6 $^0/_0$ C, 2,62 $^0/_0$ H und 48,61 $^0/_0$ Cl; die obige Formel verlangt 27,33 $^0/_0$ C, 2,28 $^0/_0$ H u. 48,52 $^0/_0$ Cl).

Bern, im März 1878.

Zur Geschichte der feuchten Gaskammern;

von **W. Kühne.**

Im vorigen Hefte dies. Journ. S. 82 ist der in Deutschland üblichen Benennung der feuchten Kammer mit capillarem Objectraume „nach Recklinghausen“ die Aeusserung Pasteur's vom Jahre 1876 entgegengehalten, dass jener Apparat zuerst nach seinen (Pasteur's) Angaben von Geissler verfertigt worden. Ich halte mich um so mehr zu einer Berichtigung dieser Notiz für verbunden, als ich es gewesen bin, der Herrn Pasteur im Jahre 1867 mit der damals in Deutschland bereits vielfach benutzten feuchten Gaskammer bekannt machte und die Zusendung einiger Exemplare an ihn aus Geissler's Werkstätte in Berlin vermittelte. Da die Prioritätsfrage einmal angeregt worden, muss ich hinzufügen, dass Geissler das kleine, wichtige Instrument, welches zuerst mikroskopische Beobachtungen in reinen Gasen und unter vollkommenem Abschlusse befindlicher Objecte gestattete, nach Recklinghausen's Angaben im Frühjahr 1865 anfertigte; ich bin in der Lage, dies genau anzugeben, weil sich im Nov.-Heft des Virchow'schen Archivs v. 1865 (S. 428) eine andere von mir benutzte feuchte Gaskammer abgebildet findet, welche Geissler erst nach der Construction der Recklinghausen'schen hergestellt hatte.

Heidelberg, 10. März 1878.

Digitized by Google

Ueber Verbindungen der Pyrotraubensäure mit den Sulfiten der Alkalien und alkalischen Erden;

von

Dr. C. Clewing.

Ueber Verbindungen der Pyrotraubensäure mit schwefligsauren Alkalien und Erden.

Ueber die Constitution der Pyrotraubensäure herrschen gegenwärtig unter den Chemikern noch verschiedene Ansichten.

Kolbe[1]) gab derselben früher die Constitutionsformel:

$$HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right\}[C_2O_2]\,O\right) = C_3\left\{\begin{matrix}H_2\\HO\end{matrix}\right\}[CO]\,OH$$

und war der Ansicht, dass dieselbe als Oxyacrylsäure zu betrachten sei.

Wislicenus[2]) schloss sich dieser Auffassung, wonach also die Pyrotraubensäure zu der Acrylsäure in demselben Verhältnisse stehen würde, wie die Milchsäure zur Propionsäure, an, und schrieb ihre Formel:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_2\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Er erhärtet diese Auffassung mit der Darstellung von gewöhnlicher Milchsäure aus Pyrotraubensäure, durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff. Sowohl mit Natriumamalgam, als auch durch Jodwasserstoff wurde aus Pyrotraubensäure diese Milchsäure erhalten.

Auf einem noch einfacheren Wege, durch Lösen von Zink in einem Gemisch von Essigsäure und Pyrotrauben-

---

[1]) Lehrbuch d. org. Chem. II. S. 520.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 229.

Digitized by Google

säure war Debus[1]) die gleiche Reduction gelungen, und veranschaulicht er dieselbe durch folgende Gleichungen:

$$\underbrace{2\,(C_2H_4O_2)}_{\text{Essigsäure}} + 2\,Zn + \underbrace{C_3H_4O_3}_{\text{Pyrotraubens.}} = \underbrace{2\,(C_2H_3ZnO_2)}_{\text{Essigs. Zink}} + \underbrace{C_3H_6O_3}_{\text{Milchsäure}}$$

und

$$C_3H_6O_3 + Zn = \underbrace{C_3H_5ZnO_3}_{\text{Milchs. Zink.}} + H.$$

Er benutzte diese Arbeit jedoch nicht, um dadurch auf die nahen Beziehungen der Pyrotraubensäure zu der Milchsäure, sondern zur Glyoxylsäure hinzuweisen, welche letztere er in ihrem Verhalten gegen Zink im Jahre vorher[2]) studirt und ihre Umwandlung in Glycolsäure erforscht hatte. Die weitere Bildung von Oxalsäure bei dieser Reaction lässt die Glyoxylsäure als Zwischenglied von Glycol- und Oxalsäure erscheinen, wie folgende Gegenüberstellung der entsprechenden Aethylverbindungen mit den oben genannten Körpern deutlich zeigt:

C_2H_6O Aethylalkohol	$C_2H_4O_3$ Glycolsäure
C_2H_4O Acetaldehyd	$C_2H_2O_3$ Glyoxylsäure
$C_2H_4O_2$ Essigsäure	$C_2H_2O_4$ Oxalsäure.

Man kann also sagen, dass die Glycolsäure der Alkohol der Oxalsäure und die Glyoxylsäure der Aldehyd von beiden sei.

Auf die Homologie der Pyrotraubensäure mit der Glyoxylsäure hatten bereits A. Strecker und C. Finck aufmerksam gemacht und untersuchte Letzterer das Verhalten der Brenztraubensäure gegen Bariumhydroxyd. Es zeigte sich hier jedoch ein bemerkenswerther Unterschied zwischen beiden Säuren, denn während Glyoxylsäure bei dieser Behandlung in Glycolsäure und Oxalsäure zerfällt, entsteht aus Pyrotraubensäure nicht Milchsäure und Malonsäure,

---

1) Ann. Chem. Pharm. **127**, 336.

2) Daselbst **126**, 145.

Digitized by Google

sondern Oxalsäure und Uvitinsäure, letztere ein aromatischer Körper, den Böttinger[1]) nach Analogie oder Condensation der Aldehyde für ein Condensationsprodukt aus 4 Molekülen Pyrotraubensäure erklärt.

Kekulé[2]) betrachtet die Pyrotraubensäure als Propionsäure, in welcher 2 Wasserstoffatome durch 1 Sauerstoffatom ersetzt sind.

Wichelhaus[3]) endlich hält die Pyrotraubensäure für die unterste Ketonsäure und schreibt ihre Formel:

$$\begin{matrix}CH^3\\CO\\COOH.\end{matrix}$$

Er stützt diese Ansicht durch die Darstellung von Carbacetoxylsäure aus β-Chlorpropionsäure und durch die Umwandlung der Carbacetoxylsäure mittelst JH in Pyrotraubensäure:

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_2\,Cl\\CH_2\\COOH\end{matrix}}_{\beta\text{-Chlorpropions.}} + 3\,Ag_2O = \underbrace{\begin{matrix}CH_2\,OH\\CO\\COO\,Ag\end{matrix}}_{\text{Carbacetox.-Silb.}} + Ag\,Cl + \underbrace{2\,Ag_2}_{\text{Spiegel}} + H_2O$$

und

$$\underbrace{\begin{matrix}CH_2\,OH\\CH_2\\COOH\end{matrix}}_{\text{Carbacetoxyls.}} + 2\,JH = \underbrace{\begin{matrix}CH_3\\CO\\COOH\end{matrix}}_{\text{Pyrotraubens.}} + 2\,J + H_2O.$$

Diese Auffassung der Pyrotraubensäure trägt in der That allen bis jetzt bekannten Reactionen derselben Rechnung und es scheint dieselbe besonders durch die Arbeit von E. Grimaux[4]) ausser Zweifel gesetzt zu sein. Grimaux hat nämlich durch Einwirkung von Brom auf Pyrotraubensäure neben Dibrom- die Tribrom-Pyrotraubensäure erhalten, — eine Reaction, welche in Anbetracht der sehr nahen Beziehungen zwischen Pyrotraubensäure und Milch-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 262.
[2]) Lehrbuch d. org. Chem. II. S. 214.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **144**, 352.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 596.

Digitized by Google

säure ganz analog der Bildung von Tetrabromaceton aus Isopropylalkohol verläuft:

$CH_3\,CHOH\,CH_3$	$CBr_3\,CO\,CH_2\,Br$
Isopropylalkohol	Tetrabromaceton
$CH_3\,CHOH\,COOH$	$CBr_3\,CO\,COOH$
Milchsäure	Tribrompyrotraubensäure.

Um noch weitere Stützpunkte für die Auffassung der Pyrotraubensäure als einer Ketonsäure zu gewinnen, habe ich das Verhalten derselben gegen neutrale und saure schwefligsaure Alkalien, gegen schwefligsauren Kalk, Baryt und Strontian einer eingehenden Untersuchung unterworfen, und habe bei dieser Gelegenheit eine Menge wohl krystallisirter, charakteristischer Salze erhalten, welche ich erst beschreiben werde, um am Schlusse einige theoretische, die obige Auffassung bestätigende Betrachtungen daran zu knüpfen.

Bereitung der Pyrotraubensäure.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwandte Pyrotraubensäure ist auf folgende Weise gewonnen:

Es wurde eine Glasretorte von ca. 30 Pfd. Inhalt mit 3 Pfd. Weinsäure beschickt und dieselbe in einem Sandbade einem mässig starken Kohlenfeuer ausgesetzt, so dass die Destillation in etwa 3 Stunden beendet war. Darauf wurde dieselbe Retorte sogleich wieder mit neuer Weinsäure gefüllt und ebenso verfahren. Auf diese Weise konnten in einem Tage ca. 10 Pfd. Weinsäure verarbeitet werden. Eine Retorte hielt 6—8 Beschickungen aus, wenngleich sie nach der zweiten oder dritten schon einen Sprung zu haben pflegte. Das Destillat wurde rectificirt, der Antheil von 130—160° besonders aufgefangen, und der Antheil von 160—170° nochmals rectificirt. Die Säure vom Siedepunkte 165° ist bei einigen Salzen ausschliesslich angewandt, doch sind dieselben Darstellungen meistens auch mit dem Gemisch 130—160° gelungen. Uebrigens werde ich bei den Darstellungen der einzelnen Salze stets bemerken, welche Säure dazu verwandt worden ist.

Digitized by Google

1. Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Natron auf Pyrotraubensäure.

A. Eine frisch bereitete Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron wurde mit reiner Brenztraubensäure (Siedepunkt 165°) vermischt und in den Exsiccator gestellt. Schon nach 24 Stunden hatten sich hübsche Krystallgruppen gebildet, welche mit kaltem Wasser abgewaschen, umkrystallisirt und analysirt wurden.

I. 0,565 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,042 Grm. Wasser und gaben nach dem Glühen mit reiner Schwefelsäure 0,345 Grm. Natriumsulfat = 19,78 % Na.

II. 0,428 Grm. lufttrockner Substanz gaben nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure, mit Chlorbarium gefällt, 0,4875 Grm. Bariumsulfat = 13,70 % S.

III. 0,521 Grm. Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt: 0,296 Grm. Kohlensäure und 0,1225 Grm. Wasser = 15,14 % C und 2,61 % H.

Diese Analysen führen zu der Elementarformel $C_3H_6Na_2O_7S$, wie die Zusammenstellung der gefundenen und nach dieser Formel berechneten Zahlen zeigt:

Berechnet.			Gefunden.
C_3	= 36	= 15,52 %	15,14 %
H_6	= 6	= 2,59 „	2,61 „
Na_2	= 46	= 19,83 „	19,78 „
O_7	= 112	= 48,27 „	— „
S	= 32	= 13,79 „	13,70 „
	232	100,00	

Aus Analyse I folgt ferner, dass 1 Molekül Krystallwasser:

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 7,7 %	7,43 %

hiervon abzuziehen ist, und die Formel dadurch in $C_3H_4Na_2O_6S$ verändert wird.

Unter Berücksichtigung der Entstehungsweise dieses Salzes aus schwefligsaurem Natron und Pyrotraubensäure ist die nächst liegende Constitutionsformel für dasselbe:

$$C_3H_3NaO_3 + HSO_3Na + H_2O.$$

Digitized by Google

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich. Diese Lösung wird durch Chlorbarium nicht gefällt, erst nach längerer Zeit und Einwirkung der Wärme entsteht eine Trübung, welche auf Zusatz von Salzsäure verschwindet. Kochen mit chlorsaurem Kali bewirkt Oxydation und reichliche Abscheidung von Bariumsulfat bei hinreichender Anwesenheit von Chlorbarium. Ammoniak fällt aus der Salzlösung sofort schwefligsauren Baryt. Schwefelsäure, Salz- und Salpetersäure machen schweflige Säure frei. Beim Erhitzen auf dem Platinblech über freiem Feuer bläht sich das Salz stark auf und windet sich schlangenförmig in die Höhe, ganz ähnlich den Rhodanquecksilberverbindungen.

B. Um eine grössere Menge dieses Salzes zu erhalten, hatte ich versucht, das Destillat der Pyrotraubensäure zwischen 130—160°, welches ich bei der ersten Rectification besonders aufgefangen, zu verwenden. Da ich jedoch in den ersten 8 Tagen keine Krystallisation bemerkte, stellte ich die Mischung etwa 8 Tage lang in ein Trockenzimmer mit 35° constanter Temperatur und brachte sie dann wieder unter den Exsiccator. Nach mehreren Wochen fand ich Krystalle von mehreren Centimetern Länge und einigen Millimetern Dicke, welche regelmässige, unter kleinem spitzen Winkel auseinander laufende Säulen darstellen.

Dieses Salz unterscheidet sich von dem unter 1 A angeführten durch grössere Beständigkeit gegen Wärme und geringere Löslichkeit in Wasser. Durch vierstündiges Erhitzen der Krystalle auf 115° wurde keine Abnahme des Gewichts veranlasst, und erst nach längerem Erhitzen auf 135° entliessen dieselben ihr Krystallwasser.

Die Analyse lieferte andere Zahlen als das Salz 1 A.

I. 0,3295 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,181 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. Wasser = 14,98 % C und 2,95 % H.

II. 0,495 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 135° 0,055 Grm. Wasser und gaben darauf mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht 0,297 Grm. Natriumsulfat = 19,42 % Na.

III. 0,510 Grm. Substanz gaben nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure, mit Chlorbarinm gefällt, 0,4875 Grm. Bariumsulfat = 13,10 % S.

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$C_6\,H_{14}\,Na_4\,S_2\,O_{15}$$

und 3 Moleküle Krystallwasser, welche davon abgezogen werden müssen. Aus der folgenden Zusammenstellung ergiebt sich eine hinreichende Uebereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Zahlen:

Berechnet.			Gefunden.
C_6	= 72	= 14,94 %	14,98 %
H_{14}	= 14	= 2,90 „	2,95 „
Na_4	= 92	= 19,09 „	19,42 „
S_2	= 64	= 13,28 „	13,10 „
O_{15}	= 240	= 49,79 „	— „
	482	100,00	

und

Berechnet.	Gefunden.
$3\,H_2O$ = 54 = 11,2 %	11,1 %

Das Salz unterscheidet sich daher in seiner chemischen Zusammensetzung nur durch den Mehrgehalt eines halben Moleküls Wasser und muss daher seine Constitutionsformel folgende sein:

$$(2\,[C_3\,H_3\,Na\,O_3 + H\,SO_3\,Na] + 3\,H_2O).$$

2. Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kali auf Pyrotraubensäure.

Die angewandten Lösungen waren concentrirt, die Pyrotraubensäure im Ueberschuss. Ganz abweichend vom Natronsalz erhielt ich nach einigen Tagen ein Kalisalz in stark lichtbrechenden Octaëdern ohne Krystallwasser und von anderer Constitution. Es entwickelte auch dieses Salz mit starken Mineralsäuren schweflige Säure, blähte sich beim Erhitzen stark auf und gab erst nach einiger Zeit mit Chlorbarium einen Niederschlag. Auch das Verhalten gegen Ammoniak war das nämliche wie beim Natronsalz, und erwartete ich daher, entsprechend der Formel $C_3\,H_3\,KO_3 + H\,SO_3\,K$, 31,7 % K zu finden. Ich erhielt indess aus 1,662 Grm. des Salzes nur 0,695 Grm. Kaliumsulfat = 18,77 % K.

Digitized by Google

Ich musste daher eine vollständige Analyse ausführen.

I. 0,433 Grm. gaben 0,180 Grm. Kaliumsulfat = 0,08082 Grm. K = 18,67 % K.

II. Von einer zweiten Darstellung: 0,387 Grm. gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,244 Grm. Kohlensäure und 0,085 Grm. Wasser = 17,20 % C und 2,44 % H.

III. 0,487 Grm. mit chlorsaurem Kali oxydirt und mit Chlorbarium gefällt gaben 0,548 Grm. Bariumsulfat = 0,07508 Grm. S = 15,42 % S.

IV. 0,380 Grm. mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen gaben nach dem Ansäuren und Fällen mit Chlorbarium 0,418 Grm. Bariumsulfat = 15,1 % S.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$C_3 H_5 O_6 SK,$$

wie folgende Zusammensetzung zeigt:

Berechnet.			Gefunden.	
C_3	= 36	= 17,31 %	17,20	— %
H_5	= 5	= 2,40 „	2,44	— „
O_6	= 96	= 46,16 „	—	— „
S	= 32	= 15,38 „	15,42	15,10 „
K	= 39	= 18,75 „	18,77	18,67 „
	208	100,00		

Dieses Salz zersetzt sich beim Kochen seiner Lösung leicht unter Entwicklung von SO_2 und verwandelt sich dabei in einen dicken Syrup, welcher nicht wieder zur Krystallisation gebracht werden konnte. Um einen Anhalt zu haben, nach welcher Richtung hin die Zersetzung stattgefunden habe, wurde von einem solchen syrupartigen Körper, nachdem derselbe mehrere Wochen im luftleeren Raume über Schwefelsäure gestanden hatte, eine Kaliumbestimmung ausgeführt. 0,433 Grm. gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure, wobei die Entwicklung von schwefliger Säure deutlich bemerkt wurde, 0,3055 Grm. Kaliumsulfat = 0,14037 Grm. = 31,68 % K.

Diese Zahl schien einer Zusammensetzung $C_3 H_4 K_2 SO_6$, in der sich der Kaliumgehalt zu 31,71 % berechnet, zu entsprechen. Der Schwefelgehalt müsste in diesem Falle noch 13,01 % betragen. Eine Analyse ergab jedoch nur

8,64 %. Um diese Zahlen mit einem chemischen Ausdruck in Uebereinstimmung zu bringen, müssen wir die Bildung von 2 Molekülen brenztraubensauren Kaliums auf Kosten des Kaliumsulfits annehmen.

$$2\,(C_3H_3O_3K + HSO_3K)$$

verlangt:

S = 8,60 %
K = 31,45 „

gefunden sind:

S = 8,64 %
K = 31,68 „

Die Mutterlauge des Salzes $C_3H_5O_6SK$, welche zum grossen Theile aus reiner Brenztraubensäure bestand, wurde mit einem grossen Ueberschuss von neutralem schwefligsaurem Kali versetzt und ohne vorherige Erwärmung unter den Exsiccator gestellt. Die hierbei nach etwa 8 Tagen erhaltenen Krystalle waren dem Natronsalz 1 A vollkommen analog. Durch Umkrystallisiren wird jedoch immer ein wenig schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt, und es entsteht daher durch Chlorbarium eine Trübung, welche sich nicht vollständig in Salzsäure löst. Dagegen war das Salz, welches durch Abspülen der ersten Krystalle mit Eiswasser erhalten war, vollkommen rein, und gaben die beiden damit ausgeführten Bestimmungen gute Resultate.

I. 0,756 Grm. lufttrocknen Salzes verloren bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° 0,052 Grm. = 6,9 % H_2O und lieferten nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure 0,663 Grm. Bariumsulfat = 12,01 % S.

II. 0,1885 Grm. bei 110° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen mit reiner Schwefelsäure 1,347 Grm. Kaliumsulfat = 32,1 % K.

Aus der Formel $C_3H_6O_7SK_2$ berechnet sich S = 12,11 %, während 12,01 gefunden wurde, und in der aufgelösten Formel $C_3H_3O_3K + HSO_3K + H_2O$ ist der Kaliumgehalt = 31,71 %, der Gehalt an Krystallwasser = 6,81 %. In der Analyse sind gefunden:

32,1 % K
6,9 „ H_2O.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Kaliumsalzes in Wasser verfuhr ich folgendermaassen:

Digitized by Google

In etwa 5 Grm. Wasser wurden nach und nach kleine Portionen des lufttrocknen Salzes eingetragen, bis nach mehrstündigem Stehen ein Theil ungelöst blieb und zugleich am Rande des Schälchens durch Verdunstung Krystallisation eingetreten war. Von dieser, bei 17,5° gesättigten Lösung wurden 7,671 Grm. abgewogen und bei 35° zur Trockne gebracht. Sie hinterliessen einen Rückstand von 2,105 Grm.

100 Thle. Wasser lösen demnach 32,6 Thle. trocknen Salzes bei 17,5°.

3. Einwirkung von saurem schwefligsaurem Natron auf Pyrotraubensäure.

Verwendet man zur Darstellung der Verbindungen von Pyrotraubensäure mit Sulfiten statt der neutralen die Bi-Sulfite, so bemerkt man zunächst die auffallende Erscheinung, dass gerade die Salze, welche bei Anwendung von concentrirter Kaliumsulfitlösung entstehen, mit den Natriumsalzen aus Bisulfiten correspondiren. Das erste Salz nämlich, welches ich beim Zusammenbringen von Pyrotraubensäure mit Natriumbisulfit erhielt, hatte ich aus neutralem Natriumsulfit nie darstellen können, während es aus Kaliumsulfit sich leicht bildete. Dasselbe hatte folgende Zusammensetzung: $C_3H_4O_3 + HSO_3Na$ und krystallisirte ohne Krystallwasser. Diese Zusammensetzung wurde durch folgende Analysen ermittelt:

I. 0,5555 Grm. Substanz gaben mit Bleichromat[1]) verbrannt 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,1305 Grm. Wasser = 18,70 % C und 2,61 % H.

II. 0,763 Grm. Substanz wurden mittelst Kaliumchromat und verdünnter Salzsäure oxydirt und gaben durch Chlorbarium gefällt 0,9245 Grm. Bariumsulfat = 16,6 % S.

III. 0,488 Grm. Substanz mit Schwefelsäure abgedampft lieferten 0,180 Grm. Natriumsulfat = 11,95 % Na.

---

[1]) Bei der Verbrennung wurde der vordere Theil der Verbrennungsröhre nicht mit zum Glühen erhitzt, und wurden auf diese Weise bei den verschiedensten S-haltigen Substanzen sehr genau übereinstimmende Resultate erzielt.

Aus folgender Zusammenstellung ergiebt sich hinreichende Uebereinstimmung mit den berechneten Zahlen:

Berechnet.					Gefunden.
C_3	=	36	=	18,75 %	18,70 %
H_5	=	5	=	2,60 „	2,61 „
S	=	32	=	16,67 „	16,60 „
Na	=	23	=	11,98 „	11,95 „
O_6	=	96	=	50,00 „	— „
		192		100,00	

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich dieses Salz unter Entwicklung von SO_2, und es bleibt zuletzt ein zäher Syrup zurück, welcher nicht weiter analysirt wurde.

Da sich das Salz von den unter 1A und 1B beschriebenen nur durch den Mindergehalt von 1 Atom Natrium und 1 resp. $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser unterscheidet, so versuchte ich durch Uebergiessen seiner Lösung mit einer entsprechenden Menge reiner Natronlauge eine Umwandlung desselben in das Salz mit 2 Atomen Natrium zu bewirken. In der That bildete sich nach Verlauf von einigen Tagen eine krystallinische Kruste auf dem Boden des Schälchens. Diese Krystalle wurden aus kaltem Wasser umkrystallisirt und der Analyse unterworfen. Allein schon die Erhitzung auf Platinblech zeigte, dass kein organisches Salz vorlag, sondern dass nur eine Trennung der Pyrotraubensäure vom Natriumsulfitrest stattgefunden und dass das letztere sich mit dem Natriumhydroxyd in neutrales schwefligsaures Natrium umgesetzt hatte. Die Wasser- und Natriumbestimmung führten unzweifelhaft zu der Formel:

$$Na_2SO_3 + 7H_2O.$$

Dagegen gelang es sehr leicht, durch einfaches Zusammengiessen von Natriumbisulfitlösung und Pyrotraubensäure (Destillat von 150—160° wurde zuerst angewandt) die unter 1A beschriebenen, regelmässigen Säulen zu erhalten. Bei der Analyse achtete ich besonders auf den Wassergehalt, allein stets erhielt ich 1 Molekül Krystallwasser, und so oft ich auch, die Versuche abändernd, die Concentration sowohl, wie die relativen Mengen der Sub-

Digitized by Google

stanzen variirte, ist es mir nicht möglich gewesen, das Salz mit $1^1/_2$ Molekülen zu erhalten, während dieses letztere aus neutralem Natriumsulfit und Pyrotraubensäure sich mit Vorliebe bildet.

Löslichkeitsbestimmung der erhaltenen Krystalle: $C_3H_3NaO_3 + HSO_3Na + H_2O$.

Auf die fein zerriebene Substanz wurden einige Gramme Wasser gegossen und die Mischung mehrere Stunden gut durchgerührt, darauf 12 Stunden ruhig hingestellt und von der gesättigten Lösung 6,280 Grm. abgegossen. In 8 Stunden war bei einer Temperatur von 35—40° alles Wasser verdampft, worauf noch einige Stunden bei 120° scharf getrocknet wurde. Es blieben 1,990 Grm. zurück.[1]) 100 Theile Wasser lösen demnach 26,6 Thle. des trocknen Salzes.

4. Einwirkung von saurem schwefligsaurem Kalium auf Pyrotraubensäure.

Sämmtliche Erscheinungen sind fast genau dieselben, wie bei der Einwirkung von neutralem schwefligsaurem Kalium. Bei Ueberschuss von Pyrotraubensäure und concentrirter Lösung bildet sich

$$C_3H_4O_3 + HSO_3K \text{ (I)};$$

aus verdünnter Lösung krystallisirt:

$$C_3H_3O_3K + HSO_3K \text{ (II)}.$$

Bei der Analyse beschränkte ich mich darauf, jedes Mal zu constatiren, dass ich es mit einem organischen Salze zu thun hatte und führte dann nur eine Schwefel- und eine Kaliumbestimmung aus.

---

[1]) Die zurückgebliebenen 1,990 Grm. wurden geprüft, ob irgend eine Zersetzung stattgefunden hatte; allein sowohl die Natriumbestimmung wie die Schwefelbestimmung befanden sich in genauer Uebereinstimmung mit den verlangten Zahlen.

Digitized by Google

Von I lieferten 0,623 Grm. nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und Fällen mit Bariumchlorid 0,701 Grm. Bariumsulfat = 15,4 % S, und 0,557 Grm. desselben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,232 Kaliumsulfat = 18,70 % Ka.

Von II gaben 0,886 Grm., ebenso behandelt, 0,840 Grm. Bariumsulfat = 12,95 % S, und 1,067 Grm. trockner Substanz gaben nach bekannter Methode 0,762 Grm. Kaliumsulfat = 32,07 % K.

		Gefunden.	Berechnet.
I.	K =	18,70 %	18,75 %
	S =	15,40 „	15,38 „
II.	K =	32,07 „	31,72 „
	S =	12,95 „	13,01 „

Von I wurde ebenfalls die Löslichkeit bestimmt. Eine grössere Menge des Salzes wurde in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung so lange in den Exsiccator gestellt, bis sich auf dem Boden des Schälchens wieder die charakteristischen, stark lichtbrechenden Krystalle ausgeschieden hatten. Von der überstehenden, gesättigten Lösung wurden 3,126 Grm. abgewogen und, da sich das Salz doch beim Kochen zersetzt, unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampft und mit kohlensaurem Ammon geglüht. Es wurden so 0,765 Grm. Kaliumsulfat erhalten, welchen 0,968 Grm. des Kalisalzes entsprechen. 100 Theile Wasser lösen demnach 44,9 Thle. des Kalisalzes I bei 17°.

5. Einwirkung der schwefligen Säure auf pyrotraubensauren Kalk.

Fast reine Pyrotraubensäure (Destill. von 160—170°) wurde mit in viel Wasser aufgeschwämmten, fein präparirten kohlensaurem Kalk versetzt. Die ersten Portionen des kohlensauren Kalkes lösen sich sofort; dann bedarf es längeren Umschüttelns, um die CO_2-Entwicklung hervorzubringen, bis schliesslich eine reichliche Ausscheidung des voluminösen, pyrotraubensauren Kalkes erfolgt. In dieses Gemisch von gelöstem und ausgeschiedenem pyrotraubensauren Kalk wurde schweflige Säure geleitet. Nach wenigen Stunden hatte sich der Niederschlag gelöst, und die klare Lösung setzte unter der Luftpumpe nach

Digitized by Google

einigen Tagen feine Nadeln eines Salzes von folgenden Eigenschaften ab. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und ungemein beständig. Gewöhnliche 50procent. Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; auf Zusatz 66procent. Säure scheidet sich Gyps aus; es tritt jedoch kein Geruch nach schwefliger Säure auf. Erst wenn jetzt Wasser hinzugegossen wird und sich dadurch die Lösung stark erwärmt, entwickelt sich viel schweflige Säure. Mit Chlorbarium entsteht selbst in concentrirter Lösung keine Fällung, auch beim darauf folgenden Zusatz von Salzsäure und starken Kochen erfolgt erst nach langer Zeit eine schwache Trübung, welche auf Zusatz eines Körnchens Kaliumchlorats sofort stärker wird und sich als deutlicher Niederschlag von Bariumsulfat zu Boden schlägt. Durch Ammoniak wird das Salz rein gefällt, der entstandene Niederschlag löst sich in viel Wasser, oxalsaures Ammon fällt daraus den Kalk vollständig. Zur Analyse wurde das lufttrockne Salz genommen.

I. 1,411 Grm. Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei 110° 0,156 Grm. Wasser = 11,5 % H_2O, und gaben darauf beim Befeuchten mit Schwefelsäure und Glühen 0,822 Grm. Gyps = 17,12 % Ca.

II. 0,705 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 130°, ohne dass die geringste Zersetzung wahrzunehmen war, 0,078 Grm. Wasser = 11,6 % H_2O, und gaben nach dem Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Ammonoxalat, Umwandeln des oxalsauren Kalks in Sulfat 0,4105 Grm. Gyps = 0,12073 Grm. = 17,13 % Ca.

III. 1,080 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,600 Grm. Kohlensäure = 15,2 % C und 0,302 Grm. Wasser = 3,1 % H.

IV. 0,559 Grm. lieferten, wie III verbrannt, 0,332 Grm. CO_2 = 15,12 % C und 0,170 Grm. H_2O = 3,15 % H.

V. 0,247 Grm. Substanz mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure oxydirt, durch Chlorbarium gefällt, gaben 0,247 Grm. Bariumsulfat = 13,7 % S.

VI. 0,458 Grm. Substanz mit Kalihydrat und Salpeter in einer Silberschale geschmolzen, angesäuert und mit Chlorbarium ausgefällt, gaben 0,452 Grm. Bariumsulfat = 13,5 % S.

VII. 0,289 Grm. Substanz mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt, gaben, mit Chlorbarium gefällt, 0,287 Grm. Bariumsulfat = 13,60 % S.

Digitized by Google

Diese Analysen führen zu der Formel

$$C_6 H_{14} S_2 O_{15} Ca_2,$$

wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Berechnet.				Gefunden.		
C_6	=	72	=	15,32 %	15,2	—	15,12 %
H_{14}	=	14	=	2,98 „	3,1	—	3,15 „
S_2	=	64	=	13,62 „	13,7	13,6	13,5 „
O_{15}	=	240	=	51,06 „	—	—	— „
Ca_2	=	80	=	17,02 „	17,12	—	17,13 „
		470		100,00			

und zwar wurden dieselben mit lufttrockner Substanz etwa 12 Stunden nach der Bereitung ausgeführt, weil ich eine Zersetzung befürchtete. Eine solche trat indess nicht ein; es zeigte sich vielmehr, dass die Verbindung nicht nur in wässriger Lösung, sondern auch gegen trockne Hitze äusserst beständig sei und sich mehrere Stunden auf 120 bis 130° erhitzen lasse, ohne Schwefel-, schweflige oder Pyrotraubensäure abzugeben, wie sich aus den Analysen, welche ich mit der auf obige Temperatur erhitzten Substanz vornahm, ergab:

1,243 Grm. hatten 0,138 Grm. Wasser = 11,1 % verloren.

Hiervon wurden angewandt:

I. 0,3565 Grm., welche nach der Oxydation mit Kaliumchlorat etc. 0,398 Grm. Bariumsulfat = 15,29 % S gaben.

II. 0,633 Grm., welche in Gyps verwandelt 0,418 Grm. Gyps = 19,4 % Ca gaben.[1])

Aus der Zusammenstellung dieser Werthe mit den berechneten Zahlen:

	Berechnet.				Gefunden.
C_6	=	72	=	17,31 %	— %
H_8	=	8	=	1,92 „	— „
S_2	=	64	=	15,38 „	15,29 „
O_{12}	=	192	=	46,16 „	— „
Ca_2	=	80	=	19,23 „	19,40 „
		416		100,00	

ergiebt sich die Richtigkeit der obigen Betrachtung.

---

[1]) Diese Ca-Bestimmung wurde mit Ammonoxalat und durch Ueberführen des oxalsauren in schwefelsauren Kalk ausgeführt.

Digitized by Google

Der gefundene Wassergehalt entspricht 3 Molekülen; theilt man den Rest durch 2, so tritt die Aehnlichkeit dieses Salzes mit den vorhin beschriebenen Alkalisalzen deutlich hervor.

$$C_3\,H_3\,Ca\,O_3 + H\,SO_3\,Ca$$ [1])

oder

$$\left.\begin{matrix} C_3\,H_3\,O_3 \\ H\,SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ca,$$

so dass die vollständige Formel des Salzes sich ergiebt als

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_3\,H_3\,O_3 \\ H\,SO_3 \end{matrix}\right\rangle Ca\right] + 3\,H_2O.$$

Wenn man statt der zur Darstellung dieses Salzes angewandten Mischung von ungelöstem pyrotraubensaurem Kalk mit gelöstem eine klare verdünnte Lösung anwendet, und in diese schweflige Säure leitet, so krystallisirt in den ersten Tagen diese Lauge nicht. Nach mehreren Wochen erst bilden sich in der Flüssigkeit zwei verschiedene Krystallformen; die eine in Gestalt feiner Körnchen, welche sich zu Warzen kreisförmig auf dem Boden des Becherglases zusammenlagern, die andere in Gestalt feiner Nadeln, welche sich darüber lagern und das Ganze durchsetzen.

Diese letztere Krystallform löst sich leicht in Wasser, und wurde dadurch von der ersteren, welche in Wasser sehr schwer löslich ist, getrennt. Die schwer löslichen Krystalle wurden, durch Filtration von den gelösten Nadeln getrennt, auf dem Filter mit Eiswasser abgewaschen, und zwischen Fliesspapier gepresst, sie sind mit 5a bezeichnet. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Nadeln wurden nach einigen Wochen ebenfalls gesammelt und sind mit 5b bezeichnet.

Analyse von 5a.

Da das Salz viel Krystallwasser enthält, welches leicht zu entweichen schien, so legte ich etwa 10 Grm. des Salzes

---

[1]) Ca = 20.

auf die Wage und beobachtete von 30 zu 30 Minuten die Abnahme. Schon nach 3 Stunden war von einer weiteren Abnahme nicht mehr die Rede, ich wog nun 5—6 Partien von dem Salze schnell hinter einander ab und nahm sie gleichzeitig in Arbeit. Der Wassergehalt der ersten Portion zeigte sich sehr hoch, und wurden daher 3 Wasserbestimmungen ausgeführt, welche indess nicht ganz übereinstimmend zu erhalten waren, was wohl an einer theilweisen Zersetzung des Salzes liegen mochte. Diese Wasserbestimmungen gaben jedoch immerhin einen genügenden Anhalt über die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers. Um aber keinen Trugschlüssen ausgesetzt zu sein, wurden die Verbrennungen sowohl, als die Schwefel- und Kalkbestimmungen mit der ursprünglichen, wasserhaltigen Substanz ausgeführt.

I. 0,444 Grm. Substanz verloren beim vorsichtigen Trocknen bei 35° und später bei 105°, zuletzt bei 115° 0,135 Grm. Wasser = 30,9 % H_2O und gaben, darauf mit Schwefelsäure befeuchtet und geglüht' 0,203 Grm. Gyps = 13,45 % Ca.

II. 0,428 Grm. verloren bei vorsichtigem Erhitzen bis auf 110° 0,131 Grm. Wasser = 30,7 % H_2O (bei 118° bräunte sich das Salz).

III. 0,740 Grm. verloren 0,216 Grm. Wasser bei längerem Erhitzen auf 105° = 29,2 % H_2O und gaben, mit Ammonoxalat gefällt und in Gyps umgewandelt, 0,339 Grm. Gyps = 13,47 % Ca.

IV. 0,672 Grm. gaben nach der Oxydation mit Kaliumchlorat und verdünnter Salzsäure und durch Chlorbarium gefällt 0,419 Grm. Bariumsulfat = 8,54 % S.

V. 0,448 Grm. mit Salpeter und Kalihydrat geschmolzen, angesäuert und mit Chlorbarium gefällt gaben 0,281 Grm. Bariumsulfat = 8,60 % S.

VI. 0,2995 Grm. mit Bleichromat verbrannt gaben 0,159 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser = 14,48 % C und 4,79 % H.

VII. 0,501 Grm. gaben bei derselben Operation 0,265 Grm. CO_2 und 0,213 Grm. H_2O = 14,42 % C und 4,64 % H.

Aus diesen Analysen folgt, dass das Verhältniss der Moleküle Calcium und Schwefel sich wie 5:4 stellt, und dass die nächstliegende Elementarformel folgendermaassen:

$$C_{18}H_{70}O_{54}Ca_5S_4$$

ausgerechnet werden muss. Dies ergiebt sich deutlich aus folgender Zusammenstellung:

Digitized by Google

		Berechnet.			Gefunden.	
C_{18}	=	216	=	14,62 %	14,48	14,42 %
H_{70}	=	70	=	4,74 „	4,79	4,64 „
O_{54}	=	864	=	58,46 „	—	— „
Ca_5	=	200	=	13,53 „	13,47	13,45 „
S_4	=	128	=	8,65 „	8,45	8,60 „
		1478		100,00		

Die Wasserbestimmung hatte ergeben:

30,9 % 30,7 % 29,2 %

und ist daher ein Gehalt von 24 Molekülen Krystallwasser als die nächstliegende Wahrscheinlichkeit anzunehmen; dadurch würde die obige Formel in

$$C_{18}H_{22}O_{30}Ca_5S_4 + 24\,H_2O$$

verändert.

Ich würde nicht weiter versucht haben, aus dieser Formel die Constitutionsformel abzuleiten, wenn ich nicht bei der Untersuchung des folgenden Salzes 5b auf verwandte Beziehungen gestossen wäre, welche mich auf eine Gruppirung hinführten. Die obige Formel zieht sich meiner Ansicht nach sehr gut auseinander, wenn man annimmt, dass ein Molekül pyrotraubensauren Kalks mit 4 Molekülen des zuerst dargestellten Kalksalzes $\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\!\!>\!Ca$ und 24 Molekülen Wasser zusammengetreten ist. Mit dieser Annahme stimmen nämlich die gefundenen Werthe vollkommen und würde demnach die Formel folgendermaassen aufzufassen sein:

$$C_6H_6O_6Ca + 4\left(\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\!\!>\!Ca\right) + 24\,H_2O.$$

Ich würde jedoch, wie erwähnt, diesem Salze gar keine Wichtigkeit beigemessen haben, und dasselbe hier eben so wenig wie seine umständlichen Analysen erwähnt haben, wenn nicht die aus der Lösung des leicht löslichen Salzes wiederum ausgeschiedenen feinen Nadeln 5b zu einer interessanten Hypothese Veranlassung gegeben hätten.

Digitized by Google

Analyse von 5b.

I. 0,309 Grm. lufttrockner Substanz verloren beim Trocknen bei 40° in 48 Stunden 0,083 Grm. Wasser, entsprechend 26,8 % H_2O, und hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,1605 Grm. Gyps = 15,27 % Ca.

II. 0,221 Grm. Substanz verloren, vorsichtig bei 100° getrocknet, 0,062 Grm. Wasser = 28,0 % H_2O, und hinterliessen mit Schwefelsäure geglüht 0,114 Grm. Gyps = 15,17 % Ca.

III. 0,515 Grm. verloren bei 100° 0,139 Grm. Wasser und hinterliessen 0,267 Grm. Gyps, entsprechend 27,0 % H_2O und 15,25 % Ca.

IV. 0,472 Grm. Substanz gaben mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure oxydirt, nach dem Ausfällen mit Chlorbarium 0,506 Grm. Bariumsulfat = 14,68 % S.

V. 0,725 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,2925 Grm. CO_2 und 0,2425 Grm. H_2O = 11,0 % C u. 3,73 % H.

Diese Analysen führen zu dem einfachsten Verhältniss von Schwefel zu Calcium, wie 6 : 5 und weiter zu dem Elementarausdruck:

$$C_{12}H_{48}S_6Ca_5O_{45},$$

wie dieses die Uebersicht der berechneten und gefundenen Zahlen zeigt:

Berechnet.					Gefunden.		
C_{12}	=	144	=	11,04 %	—	11,00	— %
H_{48}	=	48	=	3,68 „	—	3,73	— „
S_6	=	192	=	14,73 „	—	14,68	— „
Ca_5	=	200	=	15,34 „	15,27	15,17	15,25 „
O_{45}	=	720	=	55,21 „	—	—	— „
		1304		100,00			

Der gefundene Wassergehalt entspricht 15 Molekülen Wasser; nach Abzug derselben bleibt die Elementarformel

$$C_{12}H_{18}S_6Ca_5O_{30},$$

welche sich folgendermaassen schreiben lässt:

$$\left[\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}\right\rangle Ca + 4\left\{\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\right\rangle Ca\left.\right\} + 15\,H_2O\Big].$$

Diese Formel ist übereinstimmend mit der für 5a gefundenen, nur ist an die Stelle des Moleküls pyrotraubensaurer Kalk ein Molekül schwefligsaurer Kalk getreten. Es wird dadurch auch die leichtere Löslichkeit von 5b

Digitized by Google

gegenüber 5a einigermaassen erklärt. Uebrigens ergiebt sich die Bildung beider Salze aus dem ursprünglichen Kalksalze leicht, wenn wir annehmen, dass 5 Moleküle des letzteren mit 24 Molekülen Wasser sich glatt getrennt haben, nach folgender Gleichung:

$$5\left[2\left\{\begin{matrix}C_3\,H_3\,O_3\\ H\,SO_3\end{matrix}\right\rangle Ca\right\} + 3\,H_2O\Big] + 24\,H_2O$$

$$= \left[C_6\,H_6\,O_6\,Ca + 4\left\{\begin{matrix}C_3\,H_3\,O_3\\ H\,SO_3\end{matrix}\right\rangle Ca\right\} + 24\,H_2O\Big]$$

$$+ \left[\begin{matrix}H\,SO_3\\ H\,SO_3\end{matrix}\right\rangle Ca + 4\left\{\begin{matrix}C_3\,H_3\,O_3\\ H\,SO_3\end{matrix}\right\rangle Ca\Big\} + 15\,H_2O\Big].$$

Beide Salze sind in ihren Reactionen sehr ähnlich, der hervortretendste Unterschied ist ihre verschieden grosse Löslichkeit in Wasser.

Löslichkeitsbestimmung von 5a.

5,111 Grm. einer bei 17° gesättigten Lösung wurden direct mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht. Sie hinterliessen 0,097 Grm. Gyps. Es waren demnach in 4,898 Grm. Wasser 0,213 Grm. Salz gelöst. 100 Theile Wasser lösen somit von 5a 4,1 Theile.

Löslichkeitsbestimmung von 5b.

8,248 Grm. einer bei 17° gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Trocknen und Glühen 2,519 Grm. Gyps, entsprechend 4,861 Grm. ursprünglichen Salzes. Es waren somit in 3,387 Grm. Wasser 4,861 Grm. Salz gelöst, und 100 Theile Wasser lösen somit von 5b 143 Theile.

6. Einwirkung von schwefliger Säure auf pyrotraubensauren Strontian.

In eine verdünnte Lösung von pyrotraubensaurem Strontian, erhalten durch Lösen von Strontiumcarbonat in verdünnter Pyrotraubensäure, wurde ein starker Strom schwefliger Säure geleitet. Schon nach wenigen Minuten war die ganze Lösung in einen voluminösen Krystallbrei

Digitized by Google

verwandelt. Der zwischen Fliesspapier abgepresste Brei wurde auf ein Filter gebracht und tropfenweise mit Wasser von 60—70° übergossen. Die abtropfende Lösung wurde unter den Exsiccator gestellt, und lieferte hier nach einigen Tagen gut erkennbare kleine Octaëder, welche ein Strontiumsalz von folgenden Eigenschaften darstellten.

In heissem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem, wird die Lösung durch Kochen nicht zersetzt, auch scheidet sich dabei kein Strontiumsulfat ab. Chlorbarium bewirkt ebenfalls keine Fällung, dieselbe tritt aber fast momentan ein beim Zusatz eines Tropfens Kaliumchlorat. Ammoniak fällt sogleich die ursprüngliche Lösung weiss, der entstandene Niederschlag ist in Salzsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt Entwicklung von schwefliger Säure, ebenso die anderen Mineralsäuren.

Analyse:

I. 0,775 Grm. Substanz verloren nach dem Trocknen auf 115° [1]) 0,119 Grm. Wasser = 15,31 %, und gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,470 Grm. Strontiumsulfat, entsprechend 28,9 % Sr.

II. 0,6665 Grm. gaben 0,404 Grm. Strontiumsulfat = 29,0 % Sr.

III. 1,077 Grm. wurden mit chlorsaurem Kali und verdünnter Salzsäure oxydirt, durch Chlorbarium gefällt und lieferten 0,834 Grm. Bariumsulfat = 10,61 % S.

IV. 1,012 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,440 Grm. Kohlensäure und 0,291 Grm. Wasser, entsprechend 11,86 % C und 3,18 % H.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_6 H_{18} O_{17} Sr_2 S_2$$

nach folgender Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe:

Berechnet.					Gefunden.		
C_6	=	72	=	11,98 %	11,86	—	%
H_{18}	=	18	=	2,99 „	3,18	—	„
O_{17}	=	272	=	45,26 „	—	—	„
Sr_2	=	175	=	29,12 „	28,90	29,00	„
S_2	=	64	=	10,65 „	10,61	—	„
		601		100,00			

[1]) Das Salz ist in der Wärme sehr beständig und kann ohne Zersetzung auf 130—140° erhitzt werden.

Digitized by Google

Der gefundene Wassergehalt entspricht 5 Molekülen:

$5\,H_2O = 80 = 14{,}97\,\%$ $\qquad$ $15{,}31\,\%$

so dass der rationelle Ausdruck für die Verbindung als

$$\left[\begin{matrix}C_3H_3O_3\\SHO_3\end{matrix}\Big\rangle Sr\right] + 5\,H_2O$$

aufgefasst werden muss.

7. Einwirkung von schwefliger Säure auf pyrotraubensauren Baryt.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von pyrotraubensauren Baryt (Bereitung wie bei 6.) wurde eine Flüssigkeit erhalten, aus welcher sich unter dem Exsiccator keine Krystalle ausschieden. Nach vielen Wochen war ein dicker Syrup daraus geworden, welcher stark nach schwefliger Säure und deutlich nach Pyrotraubensäure roch. Dieser Syrup ist sehr hygroscopisch und hat merkwürdige Eigenschaften. Ich hatte die Hoffnung, ein krystallisirtes Barytsalz zu erhalten, aufgegeben, und stellte ein Schälchen mit dem erwähnten Syrup auf ein Trockenkästchen, welches den grössten Theil des Tages eine Temperatur von 70—80° hatte, in der Nacht jedoch kalt war. Nach etwa 10 Tagen hatte der Inhalt des Schälchens ein völlig anderes Aussehen erhalten. Auf dem Boden desselben war eine feste, schneeweisse Masse gelagert; darüber stand eine leichte Flüssigkeit. Diese letztere wurde abgegossen und die weisse Masse untersucht. Da sie sich als ein organisches Barytsalz erwies, wurde sie aus kochendem Wasser umkrystallisirt, — was sich leicht bewerkstelligen lässt, da das Salz in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich ist.

Löslichkeitsbestimmungen.

A. In kaltem Wasser.

3,425 Grm. bei 17° gesättigter Lösung hinterliessen beim Abdampfen mit Schwefelsäure 0,045 Grm., d. h.

Digitized by Google

in 3,367 Grm. Wasser sind 0,058 Grm. des Salzes gelöst, oder 100 Theile Wasser von 17° lösen 1,70 Thle. des Salzes.

B. In kochendem Wasser.

2,880 Grm. bei 100° gesättigter Lösung hinterliessen 0,20 Grm. trocknen Salzes, d. h. 100 Thle. Wasser von 100° lösen 7,5 Thle. dieses Salzes.

Gestützt auf diese Erfahrung gelang es mir, das Salz stets rein zu erhalten und es aus dem Syrup, so oft ich es wünschte, darzustellen. Diesen Syrup braucht man nämlich nur mit Wasser zu kochen, und erhält dann stets aus der erkaltenden Lösung jenes charakteristische Barytsalz.

Dasselbe zeichnet sich vor allen anderen, bisher beschriebenen Salzen durch seine grosse Beständigkeit in der Wärme aus. In der Lösung des reinen Salzes bringt selbst fortgesetztes Kochen mit Chlorbarium keine Spur von Trübung hervor. Man kann die Lösung bis zur Ausscheidung des Salzes selbst eindampfen, ohne dass Zersetzung desselben eintritt. Es ist das einzige der mit schwefligsauren Erden erhaltenen Salze der Pyrotraubensäure, welches kein Krystallwasser enthält.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 1,195 Grm. des bei 120 getrockneten Salzes (wobei keine Gewichtsabnahme stattgefunden hatte (gaben 0,908 Grm. Bariumsulfat = 44,7% Ba.

II. 0,755 Grm. trockener Substanz gaben in Bariumsulfat verwandelt 0,667 Grm. = 45,0% Ba.

III. 0,755 Grm. Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt gaben 0,584 Grm. Bariumsulfat = 10,60% S.

Eine Verbrennung mit dem vorliegenden Salze wurde nicht ausgeführt, weil die Reaction sowohl als auch die angeführten Analysen mit grosser Sicherheit zu der Formel:

$$C_3\,H_4\,S\,Ba\,O_6$$

führten, wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt:

	Berechnet.				Gefunden.	
C_3	= 36	=	11,81 %		—	— %
H_4	= 4	=	1,31 „		—	— „
S	= 32	=	10,49 „		—	10,60 „
Ba	= 137	=	44,91 „		44.70	45,0 „
O_6	= 96	=	31,48 „		—	— „
	305		100,00			

Recapitulation der dargestellten Salze:

I. $C_3H_4O_3 . HSO_3Na$.

II. $C_3H_4O_3 . HSO_3K$.

III. $C_3H_3NaO_3 . HSO_3Na . H_2O$.

IV. $2[C_3H_3NaO_3 . HSO_3Na] . 3H_2O$.

V. $C_3H_3KO_3 . HSO_3K . H_2O$.

VI. $2\left[\begin{matrix}C_3H_3O_3\\SO_3H\end{matrix}\right\rangle Ca\Big] . 3H_2O$.

VII. $C_6H_6O_6Ca + 4\left(\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\right\rangle Ca\Big) . 24H_2O$.

VIII. $\begin{matrix}HSO_3\\HSO_3\end{matrix}\Big\rangle Ca + 4\left(\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\right\rangle Ca\Big) . 15H_2O$.

XI. $2\left\{\begin{matrix}C_3H_3O_3\\SO_3H\end{matrix}\right\rangle Sr\Big\} . 5H_2O$.

X. $\begin{matrix}C_3H_3O_3\\HSO_3\end{matrix}\Big\rangle Ba$.

Alle diese Salze sind ziemlich beständig, wohl charakterisirt und in ihrem Verhalten einander sehr ähnlich, wie auch ihre Constitution als eine fast gleiche sofort in's Auge fällt. Wenn wir sie vergleichen mit den Salzen, welche durch Einwirkung von sauren schwefligsauren Alkalien auf Acetone und Aldehyde entstehen, so bemerken wir, dass nur I und II der allgemeinen Bildungsgleichung vollkommen entsprechen, — es ist durch sie die Uebereinstimmung der Pyrotraubensäure mit dem Verhalten der Acetone und Aldehyde gegenüber diesen Salzen unzweifelhaft erwiesen. Interessant ist dabei noch die Thatsache, dass die Pyrotraubensäure schon mit neutralem schwefligsaurem Kali

Digitized by Google

eine solide Verbindung eingeht. Auch ist die Bildung des neutralen schwefligsauren Natrons aus I durch Zusatz von Natronlauge genau entsprechend der Reaction von Alkalien auf Aldehyde und Acetone. In allen übrigen Salzen macht sich indess die saure Eigenschaft der Pyrotraubensäure bemerkbar, — dieselbe Eigenschaft, welche sie befähigt, schwächere Säuren aus ihren Salzen auszutreiben und Zink zu lösen. Bei Uebersicht dieser Salze werden wir aufs Neue an die bekannte Arbeit von Debus[1]) erinnert, welcher aus der Glyoxylsäure durch Einwirkung von Natrumbisulfit ein Salz enthielt von der Zusammensetzung: ($C_2HNaO_3 + SHNaO_3$) und durch Zusammenbringen von schwefliger Säure und glyoxylsaurem Kalk das Salz: 2 ($C_2HCaO_3 + SHCaO_3) + 5H_2O$[2]), Salze, welche den pyrotraubensauren völlig gleich zusammengesetzt sind.

Wenn wir nun hiernach, zurückgreifend auf die bereits oben erwähnten Ansichten (S. 242, Debus und Strecker), über die nahen Beziehungen der Glyoxylsäure zur Pyrotraubensäure und in Folge der oben gezeigten grossen Aehnlichkeit dieser beiden Säuren, die Pyrotraubensäure als das Homologon der Glyoxylsäure betrachten wollten, so würde die erstere — entsprechend der Säure COHCOOH, als dem Halbaldehyd der Oxalsäure, — anzusehen sein als der Halbaldehyd der Malonsäure d. h. als eine formylirte Essigsäure, mit der Formel $CH_2COHCOOH$.

Dieser Annahme ensprechend, müsste dann die Pyrotraubensäure durch Reduction Milchsäure und durch Oxydation Malonsäure liefern. Wie bereits S. 242 erwähnt, entspricht die erstere Reaction der Theorie; denn aus Pyrotraubensäure wird durch Wasserstoff im status nascens Milchsäure erhalten; bei der Oxydation dagegen verhält sie sich wesentlich anders, sie zerfällt dabei nicht in Malonsäure, sondern liefert neben anderen Produkten, wie schon oben erwähnt, Oxalsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **126**, 129.

[2]) Ca = 20; dem entsprechend meinem Salze VI.

Digitized by Google

Für die andere Ansicht, welche die Pyrotraubensäure als die sogenannte unterste Ketonsäure: $CH_3COCOOH$, d. h. als eine acetylirte Ameisensäure auffasst, spricht, ausser den bereits angeführten (S. 243 u. 244) Stützpunkten und von mir dargestellten Verbindungen, noch die Thatsache[1]), dass die Pyrotraubensäure sich sehr leicht in Essigsäure und Ameisensäure zersetzt, eine Spaltung, welche für die Acetone charakteristisch ist, und ich glaube daher, dass diese Auffassung der Pyrotraubensäure die richtigere sein dürfte. Es liegt mir indess selbstredend fern, aus den von mir dargestellten Verbindungen ein maassgebendes Urtheil über diese Ansichten fällen zu wollen.

Berlin, 13. März 1877.

Experimental-Untersuchung über Anaërobiose bei den Fäulnissbacterien;

von

J. W. Gunning.

Nachdem ich Bd. **19**, S. 314 dieses Journals die Gründe dargelegt habe, welche mich an der Richtigkeit des Pasteur-schen Satzes zweifeln lassen: dass die Mikroorganismen eine Existenzform darbieten, in welcher dieselben ohne freien Sauerstoff leben und eben deshalb die Gährungen und die Fäulnissvorgänge hervorrufen, erlaube ich mir, die Experimente mitzutheilen, die ich bis jetzt zur Prüfung dieses Zweifels angestellt habe.

Die Grundgedanken dieser Versuche sind die folgenden: 1) Es genügt nicht, auf irgend welche Art die Apparate vermittelst an einander gefügter heterogener Theile von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **152**, 268.

Digitized by Google

dem atmosphärischen Sauerstoffe abzuschliessen[1]), nur zugeschmolzene Glasapparate sind zu verwenden. 2) In denselben wird die grösstmögliche Menge fäulnissfähiger Substanz, nachdem dieselbe absichtlich mit Fäulnissorganismen inficirt ist, mit der kleinstmöglichen Menge Sauerstoff eingeschlossen und man wartet, während die Apparate der Bruttemperatur ausgesetzt sind, das Erscheinen der äusserlich erkennbaren Kennzeichen der Fäulniss ab. Das Eintreten und das Fortschreiten der Fäulnisserscheinungen werden als Merkmale des Bacterienlebens betrachtet. Damit diese Schlussfolgerungen sich möglichst sicher gestalten, sind für diese Versuche nur Substanzen verwendet, deren Aeusseres sich bei der Fäulniss schnell und deutlich verändert, wie rohes Fleisch, Harn, Blut in ungekochtem Zustande, dann hart gekochtes Eiweiss, mit Wasser übergossen, dessen Trübung, verbunden mit der Farbenveränderung des Eiweisses, die Fäulniss verräth. Ausgezeichnete Dienste leistet in dieser Hinsicht die Hefeabkochung. Man bereitet sich dieselbe sehr leicht in vollkommen klarem Zustande und von hellbrauner Farbe, so dass über das Erscheinen oder Nichterscheinen von Bacterientrübung darin nie der leiseste Zweifel bestehen kann.

Von vorn herein will ich einem Bedenken entgegentreten, welches durch diese Art des Experimentirens erweckt werden muss. Falls sich nämlich herausstellt, dass die Fäulniss in zugeschmolzenen Glasgefässen nicht fortschreitet, und daraus gefolgert wird, dass die Bacterienthätigkeit zum Stillstand gekommen ist, so wird man

---

[1]) Einige neuere Versuche mit Apparaten von der Form derjenigen, welche in der oben citirten Abhandlung beschrieben sind, die aber mit ein oder zwei sorgfältigst eingeschliffenen und mit Vaselin gefetteten Stöpseln oder auch mit einem 4 Centimeter hohen Quecksilberverschluss versehen waren, haben mich darüber belehrt, dass diese Verschlüsse bei wochenlang dauernden Versuchen die Luft nicht abhalten (selbstverständlich wurde dafür gesorgt, dass der Druck in den Apparaten stets niedriger war, als der äussere). Somit habe ich für Bacterienversuche die letzte Spur des Vertrauens auf derartige Versuchsanordnungen verloren.

Digitized by Google

sich fragen müssen, ob die Art des Verschlusses nicht vielleicht noch andere Lebensbedingungen dieser Organismen als die Sauerstoffzufuhr aufgehoben hat. Man kann sich geradezu zwei Möglichkeiten denken. Zuerst den Druck, den die sich bildenden Fäulnissgase ausüben können. Hierzu habe ich indessen zu bemerken, dass aus mehreren schon längst bekannten Erfahrungen hervorzugehen scheint, dass die Fäulnissorganismen unter sehr extremen Druckverhältnissen leben können. Hüfner fand Bacterienleben in einem vermittelst eines Wasserdampfstromes leer gemachten Kölbchen. In dem sogenannten leeren Raum eines improvisirten Barometers trübt sich eine klare, inficirte Hefeabkochung durch Bacterienwuchs. Auf der anderen Seite ist bekannt, dass z. B. conservirte Gemüse, besonders Erbsen, wenn dieselben nicht gehörig lange erhitzt worden sind, mit Gasentwicklung faulen und die Büchsen zersprengen. Auch aus den Versuchen P. Bert's weiss man, dass die Bacterien zur Tödtung in comprimirtem Sauerstoff doch ziemlich starker Druckgrössen bedürfen. — Man darf deshalb wohl annehmen, dass nicht der Druck an und für sich bei meinen Versuchen schaden könnte; wohl aber steht zu befürchten, dass der vollkommene Verschluss vielleicht das Entweichen irgend welchen flüchtigen Stoffes, dessen Anhäufung über ein gewisses Maass die Bacterien tödten oder unwirksam machen könne, verhindere. Diese Befürchtung ist schwer vollkommen zu beseitigen. In mehreren meiner Versuche enthielten die Glasgefässe neben den fäulnissfähigen Substanzen noch eine überschüssige Menge Natronlauge, so dass wenigstens hier von einer Anhäufung von CO_2 oder flüchtigen Säuren die Rede nicht sein kann. Uebrigens wurden, wie sich aus Folgendem ergeben wird, noch andere Mittel angewendet, um dieser Schwierigkeit wo möglich zu entgehen.

Ehe ich zur Beschreibung der einzelnen Versuche übergehe, will ich noch erwähnen, dass die Infection überall, wo nichts Anderes bemerkt wird, stattgefunden hat mit einem Tropfen einer Mischung von faulendem Erbsen- und

Digitized by Google

Eiweisswasser, in welcher fast alle Bacterienformen repräsentirt waren. Uebrigens gehören die gewählten Substanzen zu denjenigen, die sehr leicht und auch bei sehr beschränktem Luftzutritt kräftig faulen. Mehrere Controlversuche in gleich geformten Apparaten, aber mit Luftzufuhr, erwiesen, dass die Infection und die sonstigen Verhältnisse für einen schnellen Verlauf der Fäulniss günstig waren. Alle Versuchsapparate verblieben mindestens acht Tage in einem Raum, wo die Temperatur nahezu constant 40° betrug. Die übrige Zeit — die Versuche erstrecken sich über einen Zeitraum von 18 Monaten — brachten dieselben in einem Zimmer zu, wo die Temperatur zwischen 10 und 25° schwankte.

I. Versuche mit luftleeren Apparaten.

In den Monaten October und November d. J. 1876 wurden 4 Kölbchen von ungefähr 100 Cc. Inhalt zur Hälfte beschickt mit: Wasser und getrockneten, ungekochten, grünen Erbsen, Wasser und rohem Fleisch, Bouillon, Hefeabkochung; und nachdem sie inficirt waren, an einer ausgezeichneten Quecksilberpumpe luftleer gemacht und in diesem Zustande zugeschmolzen.

Im April 1878 war das äussere Ansehen wie folgt: Hefeabkochung und Bouillon haben ihre Farbe und Klarheit vollkommen beibehalten. Das Fleisch ist blassroth geworden und theilweise zu Pulver zerfallen; der Rest hat seine Festigkeit und Structur anscheinend erhalten und sieht aus, wie unvollkommen ausgewaschenes rohes Fleisch. Die Flüssigkeit in diesem Kölbchen schlägt noch gegen die Wand wie im Wasserhammer.

Die Erbsen dagegen haben Gas entwickelt, das beim Oeffnen ausströmt. Es enthält CO_2 und nur Spuren H_2S. Die Erbsen sind gelb geworden, haben sich von ihrer Schale getrennt, sonst aber ihre Form behalten, und sind leicht zerreiblich. Die mikroskopische Untersuchung wurde durch ein Versehen versäumt.

Das Kölbchen enthielt zu Anfang des Versuchs unge-

Digitized by Google

fähr 5 Grm. Erbsen; die Flüssigkeit enthielt kaum Spuren von Legumin und lieferte bei der Destillation mit MgO, nachher mit verdünnter H_2SO_4 20 Milligrm. NH_3 und eine Quantität flüchtiger Säure, die 264 Milligrm. Buttersäure, deren Geruch die Säure hatte, äquivalent war.

Die im Vergleich zu den anderen Substanzen ziemlich fortgeschrittene Fäulniss der Erbsen erklärt sich aus dem Umstande, dass die gerunzelte Schale der getrockneten Erbsen beim Anfang des Versuchs eine ziemliche Menge Luft enthielt, die schwerlich ganz fortgeschafft werden kann. Bei allen folgenden Versuchen mit diesem Material wurden dieselben Erfahrungen gemacht.

II. Versuche in Stickstoff- und Wasserstoffatmosphären.

Für diese Versuche dienten Glasröhren von beistehender Form und beiläufig 90 Cc. Inhalt. Die obere Erweiterung ist Sicherheitsraum bei heftigem Aufkochen während der Evacuation.

Die Gase wurden auf gewöhnliche Art bereitet und mit allen üblichen Absorptionsmitteln gereinigt. Einige Tage vor dem Gebrauch wurden sie in einen Bunsen'schen Gasbehälter mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit transportirt. Die Oberfläche des Quecksilbers war mit reinen und feuchten Phosphorstücken bedeckt und der Behälter selbst mit eingeschliffenen Glasstücken, ohne jede Kautschuckverbindung an der Luftpumpe befestigt. Mittelst eines Glashahns wurden die Gase durch ein mit Chromsäure befeuchteten Glasperlen gefülltes Rohr in die vorher luftleer gemachte Pumpe und das daran mit eingeschliffenem Ansatzstück befestigte Versuchsrohr transportirt. Das Evacuiren und Wiederfüllen mit H oder N wurde drei oder vier Mal wiederholt, und schliesslich das Versuchsrohr von der Luftpumpe abgeschmolzen.

Zwölf Röhren wurden im März 1877 auf diese Weise bis zu ungefähr einem Drittel des Inhalts beschickt; je zwei

Digitized by Google

mit: getrockneten, ungekochten, grünen Erbsen mit Wasser, rohem Fleisch mit Wasser, Fragmenten von hartgekochtem Eiweiss mit Wasser, Bouillon, Harn und Hefeabkochung, jede Substanz inficirt. Von jedem Paar wurde das eine Rohr mit Wasserstoff, das andere mit Stickstoffgas gefüllt.

Alle diese Substanzen haben sich seit Anfang des Versuchs kaum verändert. Die Hefeabkochung und der Harn haben sich anfangs etwas getrübt, sind aber wieder vollkommen klar geworden. Das Fleisch hat eine rothviolette Farbe angenommen, ist aber, so wie auch die Erbsen, nur zum allerkleinsten Theil desaggregirt. Die Erbsen im Wasserstoff haben selbst die grüne Farbe behalten. Im Allgemeinen haben die Substanzen in Wasserstoff ein etwas frischeres Ansehen, als diejenigen in Stickstoff, was wohl daher rühren mag, dass Wasserstoff leichter mit Phosphor sauerstofffrei zu machen ist, als Stickstoff.[1])

III. Versuche mit atmosphärischer Luft.

In den Monaten Juli und August 1877 wurden mehrere Kölbchen und einseitig geschlossene Glasröhren mit verschiedenen organischen Substanzen angefüllt, ausgezogen und nachdem der übrig bleibende Raum entweder mit derselben Substanz, wenn dieselbe flüssig, oder mit Wasser weiter gefüllt war, mit Einschluss von möglichst wenig Luft zugeschmolzen. Die Luftmenge betrug in keinem Versuche mehr als ein Tausendstel, dem Volumen nach, von der organischen Substanz, und diese kleine Menge befand sich natürlich bei dem Zuschmelzen noch in entsprechend ausgedehntem Zustande.

Die zu diesen Versuchen dienenden Substanzen waren rohes Fleisch, hart gekochtes Eiweiss in Stücken, Blut, Milch (dieselbe wurde mit einem Tropfen saurer Milch

---

[1]) Die bekannten de Saussure'schen Versuche lehren, dass ein sich oxydirender Körper in einer wasserstoffhaltigen Atmosphäre auch dieses Gas zur Verbindung mit Sauerstoff disponirt.

inficirt), Harn und Fäcalmasse aus dem hiesigen pneumatischen Abfuhrsystem. Letztere Substanz wimmelte von äusserst lebhaften Spirillen und wurde deshalb absichtlich nicht inficirt. Die übrigen Stoffe wurden üblicher Weise mit Bacterien versetzt.

Alle diese Kolben und Röhren verharren bis heute in nahezu unverändertem Zustande. Von einem ungefähr 5 Cm. langen, mit Harn gefülltem Rohre ist die Innenwand stellenweise mit grossen Krystallen besetzt, anscheinend Tripelphosphat. Vermuthlich ist der Harn, dessen saure Reaction beim Einfüllen constatirt wurde, in Folge anfangender Fäulniss alkalisch geworden, die Fäulniss ist aber offenbar nicht weiter geschritten, denn die Flüssigkeit hat nur einen geringen Bodensatz gebildet, ist übrigens vollkommen klar und hat ihre natürliche Farbe erhalten.

Sehr eigenthümlich sehen die Gefässe mit Milch aus, besonders die längeren Röhren, die immer vertical gestanden haben. Oben hat sich eine gelbliche Butterschicht gebildet, darunter erstreckt sich bis zum Boden ein zusammenhängender Klumpen schneeweissen Caseïns, der hier und dort Spalten zeigt, welche mit einer vollkommen klaren und farblosen Flüssigkeit erfüllt sind. Man kann sich zur Demonstration der Zusammensetzung der Milch kaum schönere Präparate vorstellen. Die Coagulation hat in den ersten Tagen nach dem Verschluss stattgefunden. Später ist keine weitere Veränderung eingetreten.

Eiweiss und Fleisch haben ihr Ansehen, eine kaum bemerkbare Nüancirung der Farbe abgerechnet, vollkommen beibehalten.

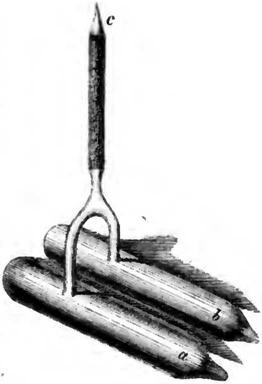
Von einer mit Fleisch gefüllten Röhre, 5 Cm. lang, die am 1. August verschlossen war, wurde am 28. Septbr. 1877 die ausgezogene Spitze abgebrochen, was zu einer kleinen Gasentwicklung Veranlassung gab, wobei die Gasblasen sich theilweise aus den untersten Substanzschichten lostrennten. Das Gas war stinkend und enthielt CO_2. Das Rohr blieb offen stehen, und schon am nächsten Tage hatte die Oberfläche des Fleisches die für diese Fäulniss so charakteristische grüngraue Farbe angenommen. In den

Digitized by Google

nächsten Tagen verbreitete sich diese Farbe bis zu 4 und 5 Centimeter weiter nach unten. Dann wurde die Spitze wieder zugeschmolzen; von diesem Zeitpunkte an hat sich der Zustand nicht weiter verändert. Die unteren Schichten des Fleisches besitzen noch immer ihr frisches Aussehen.

Mit dieser Versuchsreihe wurden einige Mikroskopbeobachtungen verbunden. Einige Glaskammern wurden mit der, wie gesagt, von Spirillen wimmelnden Fäcalmasse möglichst vollständig angefüllt und zugeschmolzen. Gleich wie in den makroskopischen, von der Luft abgeschlossenen Proben desselben Materials fing die Masse in der Bruttemperatur bald an, grössere zusammengeballte Flocken abzuscheiden, die eine gelbliche, fast klare Lösung zurückliessen. In dieser konnten schon nach zwei Tagen keine Spirillen mehr aufgefunden werden; an ihrer Stelle traten kleinere längliche Gebilde auf, deren Bewegungen und Contouren in den nächsten Tagen fortwährend schwächer wurden. Nach zwei Wochen waren keine erkennbare Organismen mehr aufzufinden.

IV. Versuche mit Absorptionsmitteln.



Für diese Versuche wurden Glasapparate von beistehender Form verwendet. Die eine der 7 bis 8 Cm. langen Glasröhren wurde mit dem Absorptionsmittel theilweise angefüllt. Dazu diente entweder die Mischung eines Ferrosalzes mit überschüssiger Natronlauge oder eine mit Indigcarmin versetzte Lösung von Glucose in Natronlauge. Letzteres absorbirt am schnellsten Sauerstoff, besonders bei etwas erhöhter Temperatur.

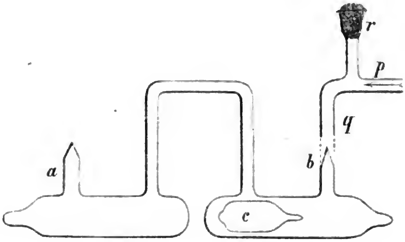
Das zweite Rohr wurde mit infectirtem fäulnissfähigem Material beschickt: hart gekockte Eiweissstücke mit Wasser,

Digitized by Google

Hefeabkochung, Harn. Nachdem die Enden *a* und *b* zugeschmolzen waren, wurde das Ende *c* an die Luftpumpe befestigt und die Röhren entweder evacuirt oder mit Stickstoffgas gefüllt. Der Inhalt solcher Apparate, im Mai und Juni 1877 beschickt, hatte in den ersten Tagen eine unbedeutende Trübung oder Farbenveränderung erfahren, ist aber seitdem vollkommen unverändert geblieben.

Die verticalen Röhren dieser Apparate waren anfänglich dazu bestimmt, zu beliebiger Zeit filtrirte Luft den organischen Substanzen zuführen zu können, um zu erfahren, ob dieselben, nachdem die Fäulniss im geschlossenen Apparat aufgehört hat, durch einfache Berührung mit steriler Luft wieder belebt werden könnten. Zu diesem Zwecke waren die Röhren von ziemlicher Länge und mit einem Bausch Baumwolle versehen.

Es erschien später aber zweckmässiger, die Antwort auf diese Frage folgendermaassen zu suchen.



Zwei Apparate von beistehender Form wurden im Juli 1877 mit Stickstoff gefüllt, indem das Gas einige Zeit im rapiden Strome bei *a* ein-, bei *b* ausgelassen wurde. Vorher war das eine Rohr mit einer Sauerstoff absorbirenden Mischung, das andere mit organischen Substanzen (Hefeabkochung, Harn) beschickt. Die übliche Infection war hierbei unterlassen, aber in der fäulnissfähigen Flüssigkeit befand sich ein dünnwandiges, zugeschmolzenes Glasröhrchen *c*, das neben stark faulender Hefeabkochung eine

Digitized by Google

gewisse Menge Ferroso-ferrocyanür[1]) enthielt. Die Apparate wurden unmittelbar nach dem Abschmelzen der Enden *a* und *b* in einen Eiskeller gebracht, wo sie einen Monat verblieben, damit der Sauerstoff möglichst vollständig absorbirt wurde, ohne die Bacterienkeime des Hefewassers und des Harns zur Entwicklung zu bringen. Die Flüssigkeiten waren vollkommen klar und der anfänglich bläuliche Niederschlag vollständig weiss geworden. Nachdem sich gezeigt hatte, dass die Flüssigkeiten auch bei Bruttemperatur in diesem Zustande verharrten, wurden die Glasröhrchen durch eine Stossbewegung zertrümmert und deren Inhalt mit der übrigen Flüssigkeit vermischt. Wie zu erwarten war, blieb der Niederschlag weiss, aber auch von Fäulniss war nach einiger Zeit keine Spur zu bemerken.

Im October 1877 wurde der Inhalt dieser Apparate durch die auch in der Figur abgebildete Vorrichtung mit filtrirter Luft in Berührung gebracht. Das zweischenklige Glasrohr *pqr*, bei *q* mit einem Kautschuckrohr verbunden, wurde durch einen kräftigen, bei *p* eintretenden Dampfstrahl desinficirt und das Kautschuckrohr bei ununterbrochenem Dampfstrom über das Rohr *b* geschoben und mit Kupferdraht befestigt. Die Oeffnung *r* wurde jetzt, während der Dampf ausströmte, mit einem baumwollenen Bausch verschlossen und das Glasrohr bei *p* zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde das Ende *b* innerhalb des Kautschukrohrs abgebrochen und der Apparat der Brutwärme ausgesetzt. Aber der Zustand ist seither unverändert geblieben.

Dieses Resultat führte zu den folgenden

V. Versuchen in geschlossenen, nachher geöffneten Gefässen.

Röhren von umstehender Form und 25—75 Cc. Inhalt, deren eines Ende ausgezogen, vielfach gebogen und an

[1]) Dieser Niederschlag hindert, wie Controlversuche zeigten, nicht im Geringsten die Fäulniss.

Digitized by Google

der Spitze zugeschmolzen war, wurden durch das offene Ende beschickt mit: rohem Fleisch und Wasser, getrockneten, ungekochten, grünen Erbsen und Wasser, Reiskörnern mit Wasser, Harn, Hefeabkochung, Blut, Milch. Jede Substanz war wie gewöhnlich inficirt, nur die Milch bekam saure Milch. Hierauf wurde auch das zweite Ende mit Einschluss von möglichst wenig Luft zugeschmolzen.

Je ein Rohr von jeder Beschickung wurde gleich nach der Füllung durch Abbrechen der Spitze des vielfach gebogenen Endes in directe, wiewohl beschränkte Verbindung mit der Atmosphäre gebracht. In diesen Röhren traten die gewöhnlichen Fäulnisserscheinungen, Farbenveränderung, Desagregation und Trübung auf's Unzweideutigste ein, aber der Verlauf des Processes war ungemein verzögert. Dass diese Verzögerung nur von der beschränkten Sauerstoffzufuhr abhängt, ist nicht zu bezweifeln. Das Fleisch z. B. ist wohl von oben bis unten grau geworden, aber nur die oberste Schicht ist desaggregirt und verflüssigt. Sehr merkwürdig war das Verhalten der Hefeabkochung. Dieselbe ward schnell trübe, die Trübung setzte sich aber nach einigen Tagen, und die geklärte Flüssigkeit trübte sich nach einiger Zeit von Neuem, worauf wiederum Klärung und eine dritte Trübung folgte. Diese Periodicität deutet darauf hin, dass die Bacterien sich in dem Hefewasser so energisch entwickeln[1]),

[1]) Ich glaube, dass eine inficirte Hefeabkochung vielleicht das wirksamste Absorptionsmittel für Sauerstoff ist. Da sich bei dieser Fäulniss kaum übel riechende Produkte bilden, so kam der Gedanke auf, Sägespähne, mit inficirter Hefeabkochung durchtränkt, als Conservirungsmittel zu verwenden. Gekochtes Eiweiss in Stücken und dünne Schnitten rohen Fleisches wurden darin eingewickelt und in einer dicht gelötheten Blechkapsel verwahrt. Nach sechs Wochen fand sich das Eiweiss weiss und frisch, aber seifenartig wieder, wiewohl es alle Eiweissreaction wie gewöhnlich zeigte. Das Fleisch hatte seine Farbe

Digitized by Google

dass sie den vorhandenen Sauerstoff schneller verzehren, als derselbe durch Diffusion von Aussen zugeführt werden kann. Die Fäulniss wird unterbrochen, fängt aber wieder an, sobald genügend Sauerstoff eingetreten ist u. s. w.

Am 19. Jan. 1878 wurde von je einem Rohr mit jeder Beschickung, die seit September 1877 aufbewahrt waren und in diesem Zeitraum nur in der oft beschriebenen Weise ihr äusserliches Ansehen ein wenig geändert hatten, die Spitze abgebrochen. Dabei zeigte sich, dass die Erbsen wieder ziemlich viel CO_2 und H_2S enthaltendes Gas entwickelt hatten. In einem Tropfen der herausgespritzten Flüssigkeit fanden sich unter dem Mikroskop wohl erhaltene Amylumkörner und spirale, neben Zellendetritus und schwach contourirte und vollkommen bewegungslose Bacterien. Auch die Reiskörner und das Fleisch gaben eine wiewohl viel schwächere Gasentwicklung.

Die Röhren, deren Inhalt von jetzt an mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Berührung blieb, wurden während einiger Tage der Bruttemperatur ausgesetzt. Anfangs entwickelten sich noch kleine Gasblasen, aber alsbald klärten sich die Flüssigkeiten und der Inhalt zeigte von nun an das Bild der vollkommensten chemischen und biologischen Ruhe. Nicht die geringste Veränderung ist an den organischen Substanzen von Ende Januar bis heute (Mitte April) wahrzunehmen. Nur das Blut macht eine merkwürdige Ausnahme. Es hatte von Sept. bis Jan. sein Aussehen nicht verändert und zeigte beim Abbrechen der Spitze keinen Gasdruck.[1]) Kurz nachher fing das Blut aber an sich zu bräunen, wurde dünnflüssig und setzte an den Wänden braune Krusten ab; beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich, dass die Flüssigkeit ihre Farbe nahezu verloren hatte und kaum Spuren von Eiweiss mehr ent-

---

und seinen Geruch verloren, nicht aber seine Festigkeit, und zeigte keine einzige Fäulnisserscheinung. Bacterien waren nicht zu finden.

[1]) Die grosse Beständigkeit des Hämoglobins Fäulnissorganismen gegenüber ist schon öfters constatirt. Hoppe-Seyler's Zeitschr. I, Heft 3; Kaufmann, dies. Journ. 1878, **17**, 79.

Digitized by Google

hielt. Die braune Masse löste sich theilweise in Kalilauge und in schwefelsaurem Alkohol, die Lösung zeigte das Hämatinspectrum. An diesem Process haben Fäulnissbacterien wohl keinen Antheil, da die Flüssigkeit kaum stinkt und keine beweglichen Bacterien enthält. Pasteur erwähnt (Études sur la bière S. 49) einer derartigen Beobachtung an Hundeblut, das in bacterienfreiem Zustande mit Sauerstoff in Berührung war. Nur fand er das Blut krystallisirt, was mir bei mehreren Experimenten mit Ochsenblut nicht ein Mal vorgekommen ist.

Im Obigen habe ich nur den factischen Inhalt meiner Beobachtungen mitgetheilt. Es fragt sich jetzt: welche Folgerungen lassen dieselben zu?

Ich glaube, es muss zugegeben werden, dass die oft wiederholte Behauptung, dass lebende Organismen vermittelst der ihnen eigenthümlichen Fermentationswirkungen bei Luftausschluss Zersetzung grosser Mengen organischer Substanz nicht nur hervorrufen können, sondern sie auch genau wie bei Luftzutritt vollenden[1]), für die Fäulnissprocesse nicht zutrifft, wenn der Luftausschluss durch hermetische Schliessung der Apparate bewirkt wird. Welcher Art kann aber der Einfluss dieses Verschlusses sein?

Ich bemerke, dass die wenigen Fälle, wo bei meinen Versuchen eine etwas fortgeschrittene Fäulniss stattfand — z. B. die Versuche mit Erbsen — sich dadurch auszeichnen, dass die Luft, der physischen Natur der Substanzen zufolge, nicht vollständig fortgeschafft werden konnte. Aus diesem Grunde sind diese Versuche vergleichbar mit denjenigen Jeanneret's, in welchen ein vollkommener Luftabschluss erstrebt, aber nicht nachweislich erhalten wurde. Bei der Vergleichung zeigt sich aber, dass die in meinem Versuche mit vollkommenem Luft-

---

[1]) Nencki, dies. Journ. 1878, **17**, 114.

abschluss (Seite 270) während eines Zeitraumes von 18 Monaten gebildeten Zersetzungsprodukte, der Menge nach, bedeutend hinter denen bleiben, welche Jeanneret in höchstens einem Monat bei wahrscheinlich unvollkommenem Luftabschluss erhielt. Aus Gelatine und Eiweiss wurden 23—35 % Buttersäure und 5,7 bis 10,7 % Ammoniak erhalten, während ich berechne, dass die Eiweissstoffe[1]) der Erbsen in meinem Versuche 24 % Buttersäure und 1,8 % NH_3 in einem fünfzehn Mal längeren Zeitraume lieferten.

Sollen meine Versuche aufgefasst werden als Beispiele eines noch viel langsameren Verlaufes der Fäulniss, in Vergleich mit denen des Herrn Jeanneret? Dem widerspricht offenbar die Versuchsreihe V, welche zeigt, dass die inficirten organischen Substanzen, nachdem dieselben während genügender Zeit von der Luft abgeschlossen sind, ihre Fäulnissfähigkeit einbüssen.[2])

Dass Sauerstoffzufuhr die Fäulniss beschleunigt, ist als Thatsache auch von den Herren Nencki und Jeanneret anerkannt. Diese Thatsache widerspricht aber der Theorie der Anaërobiose, nach welcher die Fermentationen gerade das Eigenthümliche haben, dass sie nur in Folge der Sauerstoffentziehung eintreten. Die Behauptung, dass Organismen, welche eine Function ausüben, die wesentlich von der Abwesenheit des Sauerstoffs abhängig ist, in der Ausübung dieser Function dennoch durch Sauerstoffzufuhr unterstützt werden, ist irrationel, wiewohl auch Pasteur, durch die Thatsachen genöthigt, wenigstens bei der Besprechung der alkoholischen Gährung die Zuflucht dazu nimmt.

Es bleibt wohl nichts übrig, als anzunehmen, dass die Sauerstoffabschliessung in meinen Versuchen den Tod der

---

[1]) 100 Grm. Erbsen = 22 Grm. Eiweissstoffe.

[2]) Beiläufig erlaube ich mir darauf aufmerksam zu machen, dass diese neue Experimentirmethode treffliche Dienste leisten kann in der Archebiose-Frage. Organische Substanzen können ohne jegliche Vorbereitung, ja selbst in absichtlich inficirtem Zustande, durch einfachen Luftabschluss in den Zustand gebracht werden, dass sie nicht mehr faulen und keine Bildung von Mikroorganismen mehr veranlassen.

Digitized by Google

Bacterien herbeigeführt hat und dadurch nicht nur den Fäulnissprocess eingestellt, sondern auch für die Folge unmöglich gemacht hat, selbst bei Luftzutritt, vorausgesetzt, dass dieser keine neue Bacterien zuführt.

Es steht dieser Auffassung nur dieses Bedenken entgegen, dass in meinen Versuchen die Abwesenheit eines bei der anfangenden Fäulniss gebildeten Giftes, das die Bacterien hätte tödten können, nicht erwiesen ist.

Dieses Bedenken schöpft aber seine Kraft nur aus der Negation. Etwas Positives dafür anzuführen ist zur Zeit unmöglich.

Dass starker Gasdruck wohl nicht als die Ursache des Todes der Bacterien gedacht werden kann, ist schon in der Einleitung bemerkt und wird auch von mehreren Versuchen widersprochen, wo gar kein Gasdruck vorhanden war.

C. v. Nägeli bringt in seinem bekannten Werke S. 27 die Bedingungen, welche auf die verschiedenen Zustände und Functionen der niederen Pilze Einfluss haben, unter folgende allgemeine Gesichtspunkte: 1) die Nährstoffe, 2) der Sauerstoff, 3) das Wasser, 4) die im Wasser löslichen Stoffe, welche nicht Nährstoffe sind, 5) die Temperatur, 6) die niederen Pilze selbst, die anderen Gruppen angehören.

Ich habe bei meinen Versuchen nur solche Substanzen verwendet, die an der Luft nicht nur leicht zu faulen anfangen, sondern auch den ganzen Process bis zur vollkommenen Desorganisation und totalen chemischen Veränderung vollenden; dieselben waren meist in rohem, ungekochtem und somit für kräftige Fäulniss besonders geeignetem Zustande; die inficirenden Bacterien waren anderen damit gleichartigen, in energischer Fäulniss sich befindenden Substanzen entnommen. Aus diesen Gründen glaube ich, dass das Sistiren der Fäulniss nicht Umständen zugeschrieben werden kann, die unter die Gesichtspunkte 1, 3 oder 6 fallen. Auch 5 ist ausgeschlossen. Bleibt nur der Sauerstoff und die in Wasser löslichen Stoffe, die nicht Nährstoffe sind; in unserem Falle können als solche nur die möglicherweise sich anhäufenden flüchtigen Zersetzungs-

Digitized by Google

produkte in Betracht kommen. Berücksichtigt man aber, dass CO_2 und flüchtige Säuren in mehreren Versuchen ausgeschlossen sind; dass in den meisten Versuchen die Fäulniss nur so kurze Zeit dauerte, dass kaum Zersetzungsprodukte zu bemerken waren; dass die Fäulniss wieder anfing, wenn die Glasgefässe kurz nach dem Aufhören wieder geöffnet wurden, dann verringert sich das Gewicht dieses Bedenkens mehr und mehr; wird aber, dies gestehe ich, nicht Null. Directe Versuche sind aber nicht möglich, wenn man sich nicht eine bestimmte Vorstellung über die Natur der sich möglicherweise anhäufenden schädlichen Stoffe bilden kann. Vielleicht können vergleichende Versuche, die nur darin sich von einander unterscheiden, dass die Apparate verschiedene Mengen Sauerstoff enthalten, uns der Entscheidung näher bringen. Wenn die Fäulniss bei geringeren Mengen Sauerstoff eher aufhört als bei grösseren, so kann in ersterem Falle die Anhäufung schädlicher Stoffe nicht die Ursache des Aufhörens sein. Derartige Versuche sind aber nicht leicht so anzustellen, dass der negativen Kritik kein Spielraum mehr bleibt.

Bis dahin will aber ich selbst meine Versuche nicht als vollkommen gegen die Anaërobiose beweisend betrachten. Nur dies scheint mir festzustehen, dass die Fäulniss sich in zugeschmolzenen Glasapparaten bei minimalen Sauerstoffmengen nicht vollendet. Die Vertheidiger der neuen Lehre, so weit sie überzeugt sind, dass die gewöhnlichen Mittel zur Abschliessung des Sauerstoffs bei dieser Art Versuche nicht zuverlässig sind, werden sich in Folge dessen genöthigt sehen, nach neuen Argumenten für die Aufrechterhaltung derselben umzusehen.

Digitized by Google

Noch ein Wort über Phenoldicarbonsäuren und Oxytrimesinsäure;

von

Dr. **H. Ost.**

Aus Phenol und Kohlensäure sind nach Kolbe's Verfahren bis jetzt nur Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure, eine Phenoldicarbonsäure und eine dreibasische Säure, die Oxytrimesinsäure, dargestellt worden.[1]) Ganz dieselben Säuren entstehen nach C. L. Reimer's Verfahren durch Einführung von Formyl in Phenol und Oxydation der hierbei zuerst sich bildenden formylirten Verbindungen; ausser den genannten aber noch eine zweite (β-) Phenoldicarbonsäure, welche ich bei meinen Versuchen bis jetzt nicht aufgefunden habe.[2])

Da beide Reactionen sonst ganz analog verlaufen, so lag es nahe, die Bildung dieser β-Phenoldicarbonsäure auch bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolnatron zu vermuthen. C. L. Reimer stellt nun die Behauptung auf, die von mir als Oxytrimesinsäure beschriebene Verbindung sei ein Gemenge von reiner Oxytrimesinsäure mit etwas β-Phenoldicarbonsäure; reine Oxytrimesinsäure, welche Reimer aus beiden zweibasischen Säuren durch Behandeln mit Chloroform etc. dargestellt hat (allerdings nur in sehr geringer Menge, so dass er dieselbe nicht einmal hat analysiren können), gebe mit Eisenchlorid keine Färbung, und es verdanke meine Oxytrimesinsäure die rothe Eisenreaction ihrem Gehalt an β-Phenoldicarbonsäure.[3])

Obgleich ich die Reinheit der von mir beschriebenen Oxytrimesinsäure durch die eingehende Untersuchung und

---

[1]) Dies. Journ. [2] **15,** 301—316.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1563; 1878, S. 793.

[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 796. — C. L. Reimer: „Ueber Aldehyde mehrbasischer aromatischer Säuren," Dissertation. Berlin 1878.

die vielen mitgetheilten Analysen für hinlänglich bewiesen halte, so habe ich doch noch einige Versuche in der Absicht angestellt, um eventuell die β-Phenoldicarbonsäure unter den Produkten der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenolnatron aufzufinden.

Die β-Phenoldicarbonsäure bildet, wie die Oxytrimesinsäure, ein unlösliches neutrales Barytsalz; da ich bei meinem Reinigungsverfahren die Oxytrimesinsäure zunächst stets als Barytsalz abscheide, so muss hierbei die β-Phenoldicarbonsäure, wenn sie vorhanden ist, mit ausfallen. Im Uebrigen sind die beiden Säuren aber sehr verschieden. Die Oxytrimesinsäure ist in Wasser viel leichter löslich, als β-Phenoldicarbonsäure, und krystallisirt aus der reinen wässrigen Lösung sehr langsam aus; in Chloroform ist Oxytrimesinsäure schlechterdings unlöslich, während β-Phenoldicarbonsäure sich etwas löst; jene bildet ein sehr schwer lösliches, diese ein leicht lösliches neutrales Magnesiumsalz (Reimer und Tiemann) u. s. f.

Ich habe mich nun zunächst überzeugt, dass selbst kleine Mengen β-Phenoldicarbonsäure sowohl mittelst Chloroform, wie mit Magnesialösung neben Oxytrimesinsäure nachgewiesen und von ihr getrennt werden können. Die dazu benutzte β-Phenoldicarbonsäure verdanke ich der Güte der Herren Reimer und Tiemann. Versetzt man z. B. ein Gemenge, welches etwa 5 % der letzteren Säure enthält, in neutraler Lösung mit schwefelsaurer Magnesia, so scheidet sich fast alle Oxytrimesinsäure als Magnesiumsalz in Nadeln aus; aus dem Filtrat gewinnt man auf Zusatz von Salzsäure die β-Phenoldicarbonsäure, die sich von kleinen Mengen Oxytrimesinsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht trennen lässt. Ebenfalls kann aus demselben trocknen Gemenge mit viel heissem Chloroform β-Phenoldicarbonsäure leicht ausgezogen werden.

Mit diesen Erfahrungen habe ich nun meine früheren Versuche wiederholt, habe aber weder aus Phenolnatron, obgleich ich mehrere Male beträchtliche Mengen davon in Arbeit nahm, noch aus Phenolnatron-Kali, welches die α-Phenoldicarbonsäure in besonders reichlicher Menge

Digitized by Google

liefert, die β-Phenoldicarbonsäure erhalten. Auch einige Proben Oxytrimesinsäure, welche von früheren Versuchen herrührten, enthielten keine fremde Substanz beigemengt. Nur einmal glaube ich eine kleine Menge der gesuchten Verbindung in Händen gehabt zu haben. Bei der Reinigung von ca. $^1/_2$ Pfd. roher, mittelst Baryt gefällter Oxytrimesinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol fanden sich in den letzten Mutterlaugen Spuren einer Säure, die in ihrem Verhalten mit dem der β-Phenoldicarbonsäure übereinstimmte; es war aber so wenig, dass ich keine Analyse davon machen konnte.

Es sei noch daran erinnert, dass auch Kupferberg[1]) bei der Einwirkung von Kohlensäure auf paraoxybenzoësaures Natron, welches zuerst partiell in salicylsaures Natron übergeht, eine zweite Phenoldicarbonsäure nicht aufgefunden hat; auch hier sind von mehrbasischen Säuren nur α-Phenoldicarbonsäure und Oxytrimesinsäure nachgewiesen.

Obgleich demnach eine Reinigung der Oxytrimesinsäure durch Fällung mit Magnesialösung wegen eines Gehalts an β-Phenoldicarbonsäure nicht nöthig ist, so empfiehlt sich diese Methode dennoch, um die Oxytrimesinsäure von den braunen Farbstoffen zu befreien, die dem aus Phenolnatron dargestellteu Produkt hartnäckig anhaften. Man fällt nach dem Neutralisiren mit Ammoniak zuerst mit Chlorbarium und die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure, gleichfalls in neutraler Lösung, mit schwefelsaurer Magnesia[2]); das Magnesiasalz giebt dann sogleich eine fast farblose Oxytrimesinsäure.

Dass meine Oxytrimesinsäure überhaupt eine einheitliche Substanz ist, geht noch aus folgendem Versuch hervor. Eine grössere Menge der reinen Säure wurde in das sehr charakteristische saure Kalksalz übergeführt, welches

---

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 424.

[2]) Einmaliges Ausfällen mit Baryt genügt nicht, weil immer kleine Mengen α-Phenoldicarbonsäure, obgleich deren Barytsalz löslich ist, mit niedergerissen werden. Dies. Journ. [2] **15**, 303 u. 304.

Digitized by Google

sich selbst aus sehr verdünnten Lösungen in schönen Nadeln abscheidet.[1]) Dieses Salz wurde abfiltrirt, mit Salzsäure zersetzt und das zuerst und zuletzt Auskrystallisirende entfernt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation erhielt ich eine Säure, die mit der ursprünglichen vollkommen identisch ist, welche dasselbe saure Kalksalz liefert, aus Wasser in zwei ganz verschiedenen Krystallformen (mit 1 oder 2 Mol. Wasser) krystallisirt und mit Eisenoxydsalzen dieselbe Rothfärbung giebt. Zu dem nämlichen Resultat gelangte ich durch wiederholte Fällung mit schwefelsaurer Magnesia.

Reimer behauptet, aus den Phenoldicarbonsäuren mittelst Chloroform etc. eine Oxytrimesinsäure erhalten zu haben, welche Eisenoxydsalze nicht färbt; ich habe nach seinem mühsamen Verfahren und genau nach seinen Angaben aus α-Phenoldicarbonsäure Oxytrimesinsäure dargestellt, die sich von der meinigen in keinem Punkte unterscheidet; sie giebt dieselbe Eisenreaction und auch, wie diese, eine sehr schwache blaue Fluorescenz in stark verdünnter wässriger Lösung. Ob diese Fluorescenz übrigens, die nur bei aufmerksamer Beobachtung wahrgenommen wird, der Oxytrimesinsäure wesentlich zukommt, will ich dahingestellt sein lassen.

Die Eisenreactionen der Oxytrimesinsäure und der β-Phenoldicarbonsäure (von Reimer und Tiemann) sind von derselben Nüance (blutroth) und nahezu von gleicher Stärke; vielleicht ist die der Oxytrimesinsäure ein wenig schwächer. Diejenige der α-Phenoldicarbonsäure ist bedeutend intensiver als beide, und zeigt einen deutlichen Stich in's Violette.[2])

---

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **14,** 115.

[2]) Vgl. O. Jacobsen, Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 378 u. 380.

Digitized by Google

Darstellung von Dimethylanilin aus Trimethylphenylammoniumjodür;

von Dr. **N. F. Merrill.**

Es gelingt bekanntlich nicht, aus dem Trimethylphenylammoniumjodür durch einfache Destillation Dimethylanilin abzuspalten, da letzteres sich mit dem gleichzeitig übergehenden Jodmethyl sogleich wieder zu der ursprünglichen Verbindung vereinigt.

Durch einige Versuche habe ich festgestellt, dass diese Spaltung unter Mitwirkung von Salzsäuregas sehr leicht von Statten geht, entsprechend der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_3 \end{matrix}\right\} NJ + HCl = \underbrace{\left[\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N.HCl\right]}_{\text{Salzsaures Dimethylanilin.}} + CH_3J.$$

Die völlig trockne Jodverbindung wird zu diesem Zwecke in einer Retorte mit zwei Vorlagen, unter Ueberleiten eines mässig schnellen Stromes von trocknem Chlorwasserstoffgas, erhitzt. Bei einiger Uebung gelingt es, in der ersten, nur wenig gekühlten Vorlage das salzsaure Dimethylanilin als honigartige Masse zu gewinnen, welche nur Spuren von unzersetztem Trimethylphenylammoniumjodür eingeschlossen enthält. In der zweiten, gut gekühlten Vorlage sammelt sich das Jodmethyl an. Die aus dem salzsauren Salze abgeschiedene Base wurde über Kalihydrat getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt des Produktes (191°—192°) stimmt mit dem des reinen Dimethylanilins überein. Zwei Analysen des Platinsalzes lieferten folgende Zahlen:

				Gefund.	Berechn.
I.	0,0937 Grm. Substanz gaben	0,0282 Grm.	Pt =	30,09	30,23 %
II.	0,5491 „ „ „	0,1660 „	„ =	30,23	

Gegen die Möglichkeit einer solchen einfachen Zersetzung des Trimethylphenylammoniumjodürs sprach auf den ersten Blick eine Beobachtung von Lauth[1]), nach welcher Methylanilin und Dimethylanilin, durch längeres Erhitzen in trocknem Salzsäuregas, unter Abspaltung von Chlormethyl, in salzsaures Anilin übergehen.

Durch einen besonderen Versuch wurde indessen festgestellt, dass eine solche tiefer gehende Einwirkung des Chlorwasserstoffgases auf Trimethylphenylammoniumjodür bei der kurzen Dauer der Operation nicht zu befürchten

[1]) Compt. rend. **76**, 1209.

Digitized by Google

ist. Es zeigte sich sogar, dass Dimethylanilin für sich, durch Destillation in Salzsäuregas, nur spurenweise im Sinne der Lauth'schen Reaction zerfällt.

Aus Vorstehendem erhellt, dass man aus dem leicht rein zu erhaltenden Endprodukt der Einwirkung von Jodmethyl auf Anilin — dem Trimethylphenylammoniumjodür — salzsaures Dimethylanilin sehr einfach dadurch gewinnen kann, dass man die trockne Jodverbindung in einem Strome reinen Chlorwasserstoffgases der Destillation unterwirft.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Glaubwürdigkeit chemischer Angaben;

von **H. Kolbe.**

Unter der Ueberschrift „über neue organische Verbindungen und neue Wege zur Darstellung derselben" sind von Dr. Friedrich Pfankuch 1872 in diesem Journal[1]) verschiedene Beobachtungen mitgetheilt, von denen eine, die Bildung der Benzacrylsäure aus benzoësaurem Kalk und Rhodanbarium, bald darauf von Kekulé[2]) beanstandet und bezweifelt worden ist. Ich selbst hatte zu eben dieser Zeit auch schon Zweifel an der Glaubwürdigkeit der Pfankuch'schen Publicationen, und bat deshalb Kekulé brieflich, die Prüfung derselben in seinem Laboratorium fortsetzen zu lassen.

Bald darauf theilten Radziszewski und Sokolowski[3]) mit, dass es ihnen auf keine Weise habe gelingen wollen, die Angaben Pfankuch's (Bd. 6, S. 110) über Erzeugung grosser Mengen von Tolan durch Erhitzen von benzoësaurem Baryt und Schwefel für richtig zu erkennen.

Neuerdings ist eine weitere Angabe von Pfankuch, nämlich die der Bildung von Cyanoform aus Jodoform und Cyanquecksilber (Bd. 6, S. 97) von Claus als unrichtig erkannt.[4]) Ad. Claus spricht sich darüber mit folgenden Worten aus: „ich kann diese Angaben Pfankuch's durchaus nicht bestätigen, da ich mich in Gemeinschaft mit Broglie lange vergeblich bemüht habe, die Verbindung, welche Pfankuch als Cyanoform-Cyanquecksilber beschreibt, darzustellen, und ich sehe mich auf Grund unserer mit aller Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen

---

[1]) Bd. **6**, 96.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. 1873, **6**, 110.
[3]) Daselbst 1874, **7**, 143.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **191**, 35.

Digitized by Google

genöthigt, die Correctheit von Pfankuch's Angaben in Zweifel zu ziehen, wenigstens so lange nicht von Seiten Kolbe's durch Wiederholung der betreffenden Versuche eine Bestätigung derselben gegeben wird."

Dies veranlasst mich zu folgender Erklärung:

Ich habe die Glaubwürdigkeit jener Angaben von Pfankuch schon längst bezweifelt. Pfankuch war, als er jene Versuche anstellte, nicht mein Schüler, sondern mein Vorlesungsassistent. An den Arbeiten meiner Assistenten nehme ich grundsätzlich nur dann Antheil, wenn sie, was in der Regel geschieht und was sie gern thun, mir darüber berichten oder mich um meine Ansicht fragen. Pfankuch hat es niemals gethan, vielmehr, was mir erst nachträglich aufgefallen ist, seine Arbeiten den Blicken Anderer thunlichst entzogen.

Die von Pfankuch angeblich gewonnenen Resultate haben für mich jetzt sehr geringe Glaubwürdigkeit, und eine Wiederholung der betreffenden Versuche durch mich, welche Claus wünscht, würde sicher nicht zu anderen Ergebnissen führen, als diejenigen sind, welche Kekulé, Radziszewski und Claus gewonnen haben.

Bemerkung zu der Notiz[1]) des Herrn Kühne: „zur Geschichte der feuchten Gaskammern";

von **M. Nencki.**

Die betreffende Aeusserung Pasteur's lautet wörtlich:

„On aurait encore plus de facilité en se servant de lentilles que j'avais commandées en Allemagne, il y a une dizaine d'années, au souffleur de verre si connu, Geissler. Ces lentilles m'a-t-on dit, mises en vente par ce dernier, se sont beaucoup répandues en Allemagne auprès des Micrographes."

Also zu Deutsch:

„Es würde noch leichter gehen, wenn man sich der Linsen bedienen wollte, welche ich vor etwa 10 Jahren in Deutschland bei dem berühmten Glasbläser, Herrn Geissler, bestellt hatte. Man hat mir gesagt, dass diese Linsen, durch den Letzteren zum Verkauf gebracht, sich in Deutschland bei den Micrographen sehr verbreitet haben."

Man braucht mit Herrn Kauffmann diese Aeusserung nicht so zu interpretiren, als ob Herr Pasteur die Priorität dieser Erfindung für sich in Anspruch nähme.

[1]) S. 240.

Digitized by Google

Fortgesetzte Untersuchungen über die Atom-Volume und specifischen Gewichte organischer Verbindungen;

von

R. Hermann.

Ueber die Constitntion der isomeren Alkohole.

Mit den Untersuchungen über die Constitution der isomeren Alkohole betreten wir ein Gebiet, welches Verbindungen umfasst, die gleiche Zusammensetzung und gleiche Atomvolume besitzen. Sie sind aber verschieden in Betreff ihrer Siedepunkte und bilden Oxydationsprodukte mit verschiedenen Eigenschaften.

Wir haben es daher hier mit Stoffen zu thun, deren Atome, bei gleicher Proportion und gleichem Wärmegehalte, verschieden gruppirt sind.

Je nach der Anzahl der in den Alkoholen enthaltenen Hydroxylatome werden sie eingetheilt in einsäurige, zweisäurige, dreisäurige u. s. w.

Constitution der einsäurigen isomeren Alkohole.

Die einsäurigen isomeren Alkohole, welche sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, zerfallen in primäre, secundäre und tertiäre einsäurige Alkohole.

1. Primäre einsäurige Alkohole.

Diese zerfallen wieder in:

a) normale einsäurige Alkohole und
b) isomere einsäurige Alkohole.

a) Normale primäre einsäurige Alkohole.

Dieselben entstehen aus den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe durch Austausch von einem Atom Wasser-

Digitized by Google

stoff gegen das Hydroxyl $\frac{H}{1}\,\frac{O}{1,5}$. Kürzer kann man sie auch als Verbindungen der erwähnten Kohlenwasserstoffe mit $\frac{O}{1,5}$ bezeichnen.

Ihre allgemeine Formel ist daher $\dfrac{C_n}{\dfrac{2n+2}{4n}}\,\frac{H_{2n+2}}{1}\,\frac{O}{1,5}$.

Da nun die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe Verbindungen sind von 1 Atom Methan $\left(\frac{C}{1}\,\frac{H_4}{1}\right)$ mit verschiedenen Proportionen des Carbhydryls $\frac{C}{0,5}\,\frac{H_2}{1}$, so besteht der Unterschied in der Constitution der normalen und der isomer-primären Alkohole darin, dass in den normalen Alkoholen der Sauerstoff mit den zu einem Molekül verbundenen Kohlenwasserstoffen vereinigt ist, während in den isomer-primären Alkoholen der Sauerstoff mit einem Atom des Carbhydryls $\frac{C}{0,5}\,\frac{H_2}{1}$ verbunden ist.

Die Constitution der normal-primären Alkohole ist daher folgende:

	Formeln.	Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp. Gw.	Beob. spec. Gew.	Siede-punkt.
Methylalkohol	$\frac{C}{1}\,\frac{H_4}{1}\,\frac{O}{1,5}$	32	41	0,780	0,798	66,5°
Aethylalkohol	$\frac{C_2}{0,75}\,\frac{H_6}{1}\,\frac{O}{1,5}$	46	57,75	0,798	0,806	78
Propylalkohol	$\frac{C_3}{0,66}\,\frac{H_8}{1}\,\frac{O}{1,5}$	60	74,5	0,805	0,806	97
Butylalkohol	$\frac{C_4}{0,625}\,\frac{H_{10}}{1}\,\frac{O}{1,5}$	74	91,25	0,811	0,824	116,9
Amylalkohol	$\frac{C_5}{0,60}\,\frac{H_{12}}{1}\,\frac{O}{1,5}$	88	108	0,814	0,829	137
Hexylalkohol	$\frac{C_6}{0,583}\,\frac{H_{14}}{1}\,\frac{O}{1,5}$	102	124,75	0,817	0,819	157

u. s. w.

Digitized by Google

Die Siedepunkte der normalen einsäurigen Alkohole differiren daher, mit Ausnahme des Methylalkohols, um 20°.

b) Isomer-primäre Alkohole.

In diesen Alkoholen sind die Kohlenwasserstoffatome nicht, wie in den normalen Alkoholen, zu einem Molekül vereinigt, sondern isolirt enthalten, wobei noch ausserdem zu bemerken ist, dass in den isomer-primären Alkoholen der Sauerstoff nicht mit dem Methanatome, sondern mit einem Atome des Carbhydryls $\frac{C}{0,5}\frac{H_2}{1}$ vereinigt ist, und dass die isomer-primären Alkohole ihre verschiedenen Eigenschaften der mehr oder weniger entfernten Stellung verdanken, welche das mit dem Sauerstoff verbundene Hydroxylatom zu dem in den isomeren Alkoholen enthaltenen Methanatom einnimmt.

Da Methylalkohol kein, Aethylalkohol aber nur ein Carbhydrylatom enthält, so können diese Alkohole auch keine isomer-primären Alkohole bilden.

Im Propan dagegen sind bereits 2 Carbhydrylatome enthalten; Propan kann daher zwei isomere Alkohole erzeugen.

Im Butan sind 3 Carbhydrylatome enthalten; es kann daher drei isomere Alkohole bilden.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe so viele isomer-primäre Alkohole bilden können, als sie Carbhydrylatome enthalten. Da nun z. B. Myrtan $\left(\frac{C}{1}\frac{H_4}{1}-\frac{C_{13}}{0,5}\frac{H_{26}}{1}\right)$ 13 Carbhydrylatome enthält, so würde es 13 verschiedene isomere Alkohole bilden können.

Bedenkt man ausserdem, dass jeder Kohlenwasserstoff der Sumpfgasreihe nicht blos einsäurige, sondern auch noch eine grosse Anzahl mehrsäuriger Alkohole und diese wieder mehrsäurige isomere Alkohole bilden können; dass ausserdem jeder besondere Alkohol wieder besondere isomere Säuren, Aldehyde u. s. w. bilden kann; so bekommt man einen ungefähren Begriff von der unzählbaren Menge

Digitized by Google

möglicher Verbindungen, die alle allein von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe abgeleitet werden können und von den in den meisten Fällen unbesiegbaren Schwierigkeiten, die sich ihrer Erkennung entgegen stellen.

Um aber so weit als möglich die isomer-primären Alkohole unterscheiden zu können, müssen wir die in ihnen enthaltenen Carbhydrylatome, da sie verschiedene Functionen besitzen, auch durch verschiedene Bezeichnungen von einander unterscheiden. Es entstehen dadurch folgende Reihen:

$$\text{Propan: } \frac{C}{1}\frac{H_4}{1} - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^a - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^b.$$

$$\text{Butan: } \frac{C}{1}\frac{H_4}{1} - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^a - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^b - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^c.$$

$$\text{Amylan: } \frac{C}{1}\frac{H_4}{1} - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^a - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^b - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^c - \left(\frac{C}{0{,}5}\ \frac{H_2}{1}\right)^d$$

u. s. w.

Je nachdem nun $\frac{O}{1{,}5}$ mit den Carbhydrylen a, b, c oder d verbunden ist, entstehen isomere Alkohole mit verschiedenen Eigenschaften.

Diese Alkohole sind aber noch zu wenig untersucht worden, um sie mit Sicherheit als a, b, c oder d Alkohole bezeichnen zu können; auch dürften die menschlichen Sinnesorgane zu stumpf und unsere Instrumente nicht empfindlich genug sein, um die Unterschiede von isomeren Alkoholen mit einer grossen Anzahl von Kohlenstoffatomen und ihrer Derivate nachweisen zu können. Solche complicirte Verbindungen liegen bereits ausserhalb der Grenzen der Forschung und können nur noch als theoretische Möglichkeiten interessiren.

Bei der Oxydation gehen die primären Alkohole zunächst in Aldehyde über und bilden bei weiterer Oxydation Säuren mit einer doppelten Anzahl von Kohlenstoffatomen, als in den Alkoholen enthalten waren.

Dabei bilden die normalen Alkohole Fettsäuren, die primär-isomeren Alkohole dagegen isomere Säuren.

Digitized by Google

Als Beispiele der Constitution einiger primär-isomeren Alkohole können folgende dienen:

	Atom-gew.	Atom-volum.	Berechn. spc. Gew.	Beob. spc. Gew.	Siede-punkt.
Isomerer Butylalkohol	74	91,25	0,811	0,800	108°
Isomerer Amylalkohol	88	108	0,814	0,825	129

c) Secundäre einsäurige Alkohole.

Diese Alkohole bilden sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die Ketone der Fettsäuren.

Letztere bestehen aus zwei einwerthigen Kohlenwasserstoffradikalen, die durch das zweiwerthige Kohlenoxyd $\left(\frac{C}{1}\frac{O}{2}\right)$ zusammengehalten werden.

Bei der Hydrogenation der Ketone verdichtet sich $\frac{C}{1}\frac{O}{2}$ zu $\frac{C}{1}\frac{O}{0,5}$ und verbindet sich mit 2 Atomen Wasserstoff zu $\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}$.

Ausserdem verdichten sich die Kohlenstoffatome der Kohlenwasserstoffradikale zu $\frac{C}{0,5}$, wobei die Proportion von Kohlenstoff und Wasserstoff unverändert bleibt.

Aus Dimethylketon $\left(\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}\right)$ entsteht daher bei der Hydrogenation $\left(\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}\right)$.

Aus Methyläthylketon $\frac{C}{1}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{2}-\frac{C_2}{0,75}\frac{H_5}{1}\Big)$ entsteht secundärer Butylalkohol: $\left(\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C_2}{0,5}\frac{H_5}{1}\right)$.

Da die secundären Alkohole die Gruppe $\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}$ enthalten, so gehen sie bei der Oxydation zunächst durch Verlust von 2 Atomen Wasserstoff und Umwandlung der

Digitized by Google

vorstehenden Gruppe in $\frac{C}{1}\frac{O}{2}$, sowie durch Vergrösserung der Atome des Kohlenstoffs in Ketone über, welche sich bei weiterer Oxydation spalten und Säuren bilden, die gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, als die ursprünglichen Alkohole.

Die secundären Alkohole haben folgende Constitution:

		Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp.Gw.	Beob. sp.Gw.	Siede-punkt.
Isopropyl-alkohol	$\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}$	60	74,5	0,805	0,791	85^0
Isobutyl-alkohol	$\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C_2}{0,5}\frac{H_5}{1}$	74	91,25	0,811	0,85	108,4
Isoamyl-alkohol	$\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C_3}{0,5}\frac{H_7}{1}$	88	108	0,814	0,825	120
Isohexyl-alkohol	$\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C_4}{0,5}\frac{H_9}{1}$	102	124,75	0,817	0,814	149
Isoheptyl-alkohol	$\frac{C}{0,5}\frac{H_3}{1}-\frac{C}{1}\frac{O}{1,5}\frac{H_2}{1}-\frac{C_5}{0,5}\frac{H_{11}}{1}$	106	141,5	0,819	0,814	141

d) Tertiäre Alkohole.

Die tertiären Alkohole entstehen wie folgt:

1) Tertiärer Butylalkohol.

Isobutyljodür (C_4H_9J) liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali C_4H_8, welches sich mit Jodwasserstoffsäure direct zu Pseudobutyljodür (C_4H_9J) vereinigt. Daraus entsteht durch Einwirkung von wässrigem Silberoxyd der tertiäre Alkohol: $C_4H_{10}O$.

2) Tertiärer Amylalkohol.

Derselbe entsteht aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl. Was die Constitution der tertiären Alkohole anbelangt, so kann man annehmen, dass sie als Methanalkohole zu betrachten sind, in denen Wasserstoffatome, ausser durch das Hydroxyl $\frac{H}{1}\frac{O}{1,5}$, auch noch durch andere einwerthige

Digitized by Google

Kohlenwasserstoffradikale ersetzt sind, deren Kohlenstoffatome sich zu $\frac{C}{0{,}5}$ verdichtet haben.

Hiernach wäre z. B. der tertiäre Butylalkohol:

$$\frac{C}{1} - \frac{C}{0{,}5}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{0{,}5}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{0{,}5}\frac{H_3}{1} - \frac{H}{1}\frac{O}{1{,}5}.$$

Tertiärer Amylalkohol dagegen wäre:

$$\frac{C}{1} - \frac{C}{0{,}5}\frac{H_3}{1} - \frac{C}{0{,}5}\frac{H_3}{1} - \frac{C_2}{0{,}5}\frac{H_5}{1} - \frac{H}{1}\frac{O}{1{,}5}.$$

Die tertiären Alkohole zerfallen bei der Oxydation in der Regel, ohne vorherige Bildung von Aldehyden oder Ketonen, zu Säuren.

Ueber die Constitution der mehrsäurigen Alkohole und einiger ihrer Derivate.

Die mehrsäurigen Alkohole, die sich von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ableiten, bilden sich durch Austausch von 2, 3, 6 Atomen Wasserstoff gegen Hydroxyl, Atome von der Constitution $\frac{H}{1}\frac{O}{0{,}5}$. Sie unterscheiden sich daher von den einsäurigen Alkoholen nicht allein dadurch, dass sie mehr als ein Atom Sauerstoff enthalten, sondern auch dadurch, dass der in ihnen enthaltene Sauerstoff aus $\frac{O}{0{,}5}$ besteht, während die einsäurigen Alkohole $\frac{O}{1{,}5}$ enthalten.

1. Zweisäurige Alkohole.

Die Constitution der zweisäurigen Alkohole war folgende:

Digitized by Google

		At.-gw.	Atom-volum.	Ber. spec. Gew.	Beob. spec. Gew.	Siede-punkt.
Aethylglykol	$\frac{C_2}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{O_2}{0{,}5}$	62	55,25	1,122	1,125	197,5°
Propylglykol	$\frac{C_3}{0{,}66}\frac{H_8}{1}\frac{O_2}{0{,}5}$	76	72	1,055	1,051	188,5
Butylglykol	$\frac{C_4}{0{,}625}\frac{H_{10}}{1}\frac{O_2}{0{,}5}$	90	88,75	1,014	1,019	183,5
Amylglykol	$\frac{C_5}{0{,}60}\frac{H_{12}}{1}\frac{O_2}{0{,}5}$	104	105,50	0,985	0,987	177
Hexylglykol	$\frac{C_6}{0{,}583}\frac{H_{14}}{1}\frac{O_2}{0{,}5}$	118	122,25	0,965	0,967	207
Octylglykol	$\frac{C_8}{0{,}562}\frac{H_{18}}{1}\frac{O_2}{0{,}5}$	146	155,75	0,937	0,932	235—240

a) Aether der zweisäurigen Alkohole.

Dieselben bilden sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf die Glykolchlorhydrine.

So entsteht der zweisäurige Aethyläther durch Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylchlorhydrin nach folgender Gleichung:

$$(C_2\,H_5\,Cl\,H\,O)_2 + K_2O{\cdot}H_2O = \frac{C_4}{0{,}75}\,\frac{H_{10}}{1}\,\frac{O_2}{1{,}5} + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Bei der Umwandlung der Glykolchlorhydrine in Aether behalten demnach die Kohlenstoffatome ihr ursprüngliches Atomvolum bei, während die Sauerstoffatome sich zu $\frac{O}{1{,}5}$ umwandeln.

Die Aether der zweisäurigen Alkohole sind zweisäurige Basen und können sich daher sowohl mit 1 Atom, als auch mit 2 Atomen Säure-Anhydriden vereinigen.

Digitized by Google

Constitution einiger Verbindungen des zweisäurigen Aethyläthers.

		Atom-gew.	Atom-volum.	Ber. sp. Gw.	Beob. sp. Gw.
Zweisäuriger Aethyläther	$\frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_2}{1{,}5}$	90	102,5	0,878	0,898
Doppelt salpetersaur. Aethyläther	$\frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_2}{1{,}5} - \left(\frac{N_2}{1}\ \frac{O_5}{1{,}5}\right)_2$	306	207,5	1,474	1,483
Einfach salpetersaur. Aethyläther	$\frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_2}{1{,}5} - \frac{N_2}{1}\ \frac{O_5}{1{,}5}$	194	155,5	1,277	1,310
Doppelt essigsaurer Aethyläther	$\frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_2}{1{,}5} - \left(\frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{O_3}{2}\right)_2$	294	285,5	1,029	—
Einfach essigsaurer Aethyläther	$\frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_{10}}{1}\ \frac{O_2}{1{,}5} - \frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{O_3}{2}$	192	194,0	0,994	—

b) Glykolsäuren (Oxysäuren).

Die Oxysäuren sind Derivate der zweisäurigen Alkohole. Letztere verhalten sich bei der Oxydation wie die normalen Alkohole.

Demnach verlieren 2 Atome der Glykole 4 Atome Wasserstoff, nehmen dagegen 2 Atome Sauerstoff auf und bilden Oxysäuren mit 1 Atom Constitutionswasser. Dabei bleiben die Atomvolume des Kohlenstoffs der Glykole unverändert; der Sauerstoff der Anhydride der Oxysäuren erhöht aber sein Atomvolum auf $\frac{O_5}{2}$. Die Oxyessigsäure bildet sich demnach aus 2 Atomen Aethylglykol nach folgender Gleichung:

$$\left(\frac{C_2}{0{,}75}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{O_2}{0{,}5}\right)_2 + 2\,O - 4\,H = \frac{C_4}{0{,}75}\ \frac{H_6}{1}\ \frac{O_5}{2} + \frac{H_2}{1}\ \frac{O}{1}.$$

Die Oxysäuren stehen in naher Beziehung zu den Fettsäuren und lassen sich leicht aus letzteren darstellen durch Ersetzung von Wasserstoffatomen durch Hydroxylatome, indem man die Chlor- oder Bromverbindungen der Fettsäuren der Einwirkung von Silberoxydhydrat unter Beiwirkung von Wärme aussetzt. Chloressigsäure bildet sich daher nach folgender Gleichung:

Digitized by Google

$$\left(\frac{C_4}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{Cl_2}{0{,}875}\frac{O_4}{0{,}5}\right)+\frac{Ag_2}{1}\frac{O}{1{,}5}-\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}=\left(\frac{C_4}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{O_5}{2}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}\right)$$
$$+\left(\frac{Ag}{1}\frac{Cl}{0{,}66}\right)_2.$$

Die Constitution der Glykolsäuren ist folgende:

Oxyessigsäure $\frac{C_4}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{O_5}{2}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$

Oxypropionsäure $\frac{C_6}{0{,}66}\frac{H_{10}}{1}\frac{O_5}{2}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$

Oxybuttersäure $\frac{C_8}{0{,}625}\frac{H_{14}}{1}\frac{O_5}{2}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$

Oxyvaleriansäure $\frac{C_{10}}{0{,}60}\frac{H_{18}}{1}\frac{O_5}{2}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$

Oxycapronsäure $\frac{C_{12}}{0{,}583}\frac{H_{22}}{1}\frac{O_5}{2}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}$

Mit Aethern und basischen Oxyden bilden vorstehende Säuren zusammengesetzte Aether und Salze, indem die Aether und Basen an die Stelle des Constitutionswassers der Säuren treten.

Der Oxyessigsäure-Aethyläther hat daher die Constitution: $\frac{C_4}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{O_5}{2}\text{-}\left(\frac{C_2}{0{,}75}\frac{H_5}{1}\right)_2\frac{O}{2}$. Beob. spec. Gew. 1,03. Berechn. spec. Gew. 1,00.

Oxyessigsaurer Kalk hat die Formel:

$$\frac{C_4}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{O_5}{2}\text{-}\frac{Ca}{0{,}5}\frac{O}{1}+4\frac{H_2}{1}\frac{O}{1}.$$

Oxyessigsaures Silberoxyd hat die Formel:

$$\frac{C_4}{0{,}75}\frac{H_6}{1}\frac{O_5}{2}\text{-}\frac{Ag_2}{1}\frac{O}{1{,}5}+\frac{H_2}{1}\frac{O}{1};$$

also nicht, wie dieselbe gewöhnlich geschrieben wird: $C_2H_3O_3\text{-}Ag+{}^1/_2\,H_2O$; denn der Sauerstoff des Silberoxyds hat ein anderes Atomvolum wie der Sauerstoff der Oxyessigsäure; auch kann man nicht $^1/_2$ Atom Wasser annehmen.

2. Dreisäurige Alkohole.

Diese Alkohole leiten sich ebenfalls von den Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ab. Sie entstehen durch Ersetzung von 3 Atomen Wasserstoff durch Hydroxylatome von der Constitution $\frac{H}{1}\ \frac{O}{0,5}$.

Es ist bis jetzt nur ein Alkohol dieser Reihe genauer bekannt, nämlich:

$$\text{Glycerin}\ \left(\frac{C_3}{0,66}\ \frac{H_8}{1}\ \frac{O_3}{0,5}\right).$$

Glycerin findet sich nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Säuren, als zusammengesetzte Aether. Es bildet in diesem Zustande viele in der Natur vorkommende Fette und kann aus diesen durch Verseifung abgeschieden werden.

Die Zusammensetzung des Glycerins ist $C_3 H_8 O_3$.

Atomgewicht 92; spec. Gew. 1,25; Atomvolum $\frac{92}{1,25}$ $= 73,48$. Dieses Atomvol. entspricht der Formel $\frac{C_3}{0,66}\ \frac{H_8}{1}\ \frac{O_3}{0,5}$. Diese Zusammensetzung entspricht einem berechneten Atomvolum von 74,5 und einem berechneten spec. Gew. von $\frac{92}{74,5} = 1,234$.

$$\text{Glycerinäther}\ \left(\frac{C_3}{0,66}\ \frac{H_5}{1}\right)_2 \frac{O_3}{2}.$$

Der Glycerinäther ist nicht im freien Zustande bekannt. Er bildet sich durch Einwirkung von Säuren auf Glycerin; dabei verlieren 2 Atome Glycerin 3 Atome Wasser und bilden $\left(\frac{C_3}{0,66}\ \frac{H_5}{1}\right)_2 \frac{O_3}{2}$.

Der Glycerinäther ist eine dreisäurige Basis.

Digitized by Google

Salpetersaurer Glycerinäther (Nitroglycerin).

Zusammensetzung $\left(\frac{C_3}{0,66}\frac{H_5}{1}\right)_2 \frac{O_3}{2} \cdot \left(\frac{N_2}{1}\frac{O_5}{1,5}\right)_3$.

Atomgewicht 454; beobachtetes spec. Gew. 1,60; Atomvolum $\frac{454}{1,60} = 283,7$. Das nach vorstehender Formel berechnete Atomvolum beträgt 282,5 und das hiernach berechnete spec. Gew. des Nitroglycerins ist $\frac{454}{282,5} = 1,607$.

3. Sechssäurige Alkohole und einige ihrer Derivate.

Von den sechssäurigen Alkoholen und ihren Derivaten sind zwei isomere Reihen bekannt, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass ihre Glieder bei der Oxydation einestheils Zuckersäure, anderentheils Schleimsäure erzeugen.

Die Stoffe, welche Zuckersäure liefern, sind:

1) Sechssäuriger Hexanalkohol (Mannit) $\frac{C_6}{0,583}\frac{H_{14}}{1}\frac{O_6}{0,5}$.

2) Aldehyde des Mannits $\left(\frac{C_6}{0,583}\frac{H_{12}}{1}\frac{O_6}{0,5}\right)$ (Levulose, Glucose, Traubenzucker).

3) Rohrzucker $\left(\frac{C_{12}}{0,583}\frac{H_{22}}{1}\frac{O_{11}}{0,33}\right)$.

Ausserdem: (Dextrin, Stärkemehl, Holzfaser).

Die Stoffe, welche Schleimsäure erzeugen, sind:

1) Isomerer sechssäuriger Alkohol (Dulcit) $C_6 H_{14} O_6$.

2) Aldehyd des Dulcits (Galactose) $C_6 H_{12} O_6$.

3) Isomerer Zucker (Milchzucker) $C_{12} H_{22} O_{11}$.

Ausserdem: Gummiarten, Pflanzenschleim.

Eine ganz eigenthümliche Constitution besitzt der Rohrzucker. Derselbe entsteht offenbar durch zwei verschiedene Processe, nämlich eine Aldehydificirung des Mannits zu Glucose und einen hierauf folgenden Process, für

Digitized by Google

den man noch keine Bezeichnung hat und den man Verzuckerung oder Saccharification nennen könnte. Durch die Aldehydificirung des Mannits werden demselben zwei Atome Wasserstoff entzogen. Aus $\frac{C_6}{0{,}583}\,\frac{H_{14}}{1}\,\frac{O_6}{0{,}5}$ entsteht Glucose $\left(\frac{C_6}{0{,}583}\,\frac{H_{12}}{1}\,\frac{O_6}{0{,}5}\right)$.

Die Verzuckerung besteht in einer Polymerisation von 2 Atomen Glucose zu 1 Atom unter Abscheidung von 1 Atom Wasser und Verdichtung der Sauerstoffatome von $\frac{O}{0{,}5}$ zu $\frac{O}{0{,}33}$. Aus 2 Atomen Glucose entsteht daher $\frac{C_{12}}{0{,}583}\,\frac{H_{22}}{1}\,\frac{O_{11}}{0{,}33}$.

Dass der Rohrzucker die durch vorstehende Formel bezeichnete Constitution besitze, folgt aus seinem spec. Gewichte von 1,60. Dieses ergiebt nämlich ein Atomvolum von $\frac{342}{1{,}60} = 213{,}2$, während vorstehende Formel ein Atomvolum von 211,97 und ein berechnetes spec. Gewicht von 1,613 ergiebt.

Die Rückbildung des Rohrzuckers zu Glucose durch Gährung oder Einwirkung von Säuren unter Beiwirkung von Wärme beruht demnach auf Aufnahme von 1 Atom Wasser, Erhöhung des Atomvolums des Sauerstoffs von $\frac{O}{0{,}33}$ zu $\frac{O}{0{,}5}$ und Spaltung von $\frac{C_{12}}{0{,}583}\,\frac{H_{24}}{1}\,\frac{O_{12}}{0{,}5}$ zu $2\left(\frac{C_6}{0{,}583}\,\frac{H_{12}}{1}\,\frac{O_6}{0{,}5}\right)$.

Nachträgliche Bemerkungen.

Indem ich hiermit meine Untersuchungen über die Atomvolume und spec. Gewichte der Elemente und ihrer Verbindungen schliesse, möge noch folgender Rückblick auf einige Ergebnisse dieser Untersuchungen und der daraus gezogenen Folgerungen erlaubt sein.

Digitized by Google

1. Die chemischen Elemente bestehen nicht blos aus wägbarem Stoff von verschiedener Qualität, sondern auch noch aus einem unwägbaren Stoffe, der aber Raum einnimmt und von dessen Proportion die Grösse der Volume der Atome abhängt. Man kann diesen unwägbaren Stoff in seinem ruhenden Zustande als latente Wärme bezeichnen.

2. Die latente Wärme kann den Elementen durch verschiedene Einwirkungen theilweise entzogen, oder auch in grösserer Proportion hinzugefügt werden. Dadurch wird das Volumen ihrer Atome verändert, ohne dass diese Veränderung einen Einfluss auf das Gewicht der Atome ausübt. Die Elemente gehen aber dabei in allotropische Modificationen über und nehmen nun eine ganz verschiedene physikalische Beschaffenheit und auch veränderte chemische Eigenschaften an.

3. Solche Veränderungen der Grösse der Volume der Atome finden auch sehr häufig bei chemischen Verbindungen statt und sind dabei die Verdichtungen der Atome um so grösser, je grösser die Affinität der in Verbindung tretenden Elemente ist, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

A. Verbindungen des Sauerstoffs.

a. Mit Alkali-Metallen.

$$\frac{K_2}{0{,}33}\,\frac{O}{0},\quad \frac{Na_2}{0{,}33}\,\frac{O}{1},\quad \frac{Am_2}{0{,}66}\,\frac{O}{1}.$$

b. Mit Erdalkali-Metallen.

$$\frac{Mg}{0{,}5}\,\frac{O}{1},\quad \frac{Ca}{0{,}5}\,\frac{O}{1},\quad \frac{Sr}{0{,}5}\,\frac{O}{1},\quad \frac{Ba}{0{,}5}\,\frac{O}{1}.$$

c. Mit Aluminium.

$$\frac{Al_2}{0{,}5}\,\frac{O_3}{1}.$$

d. Mit Erd-Metallen.

$$\frac{R}{0{,}66}\,\frac{O}{1}.$$

Digitized by Google

e. Mit schweren Metallen.

$$\frac{R}{1}\,\frac{O}{1}.$$

f. Mit Silber.

$$\frac{Ag_2}{1}\,\frac{O}{1{,}5}.$$

B. Verbindungen der Halogene.

	Fl	Cl	Br	J
Mit Alkali-Metallen		$\frac{K}{0{,}5}\,\frac{Cl}{0{,}66}$	$\frac{K}{0{,}5}\,\frac{Br}{1}$	$\frac{K}{0{,}5}\,\frac{J}{1{,}25}$
	$\frac{Na}{0{,}5}\,\frac{Fl}{0{,}33}$	$\frac{Na}{0{,}5}\,\frac{Cl}{0{,}66}$		
		$\frac{Am}{0{,}5}\,\frac{Cl}{0{,}66}$		
Mit Alkalierd-Metallen	$\frac{Ca}{0{,}5}\,\frac{Fl_2}{0{,}5}$	$\frac{Ca}{0{,}5}\,\frac{Cl_2}{0{,}66}$	$\frac{Ca}{0{,}5}\,\frac{Br_2}{1}$	
		$\frac{Sr}{0{,}5}\,\frac{Cl_2}{0{,}66}$	$\frac{Sr}{0{,}5}\,\frac{Br_2}{1}$	
			$\frac{Ba}{0{,}5}\,\frac{Br_2}{1}$	
Mit Metallen der Eisengruppe		$\frac{Ni}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}875}$		
		$\frac{Fe}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}875}$		
		$\frac{Mn}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}875}$		
Mit Metallen der Bleigruppe		$\frac{Zn}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}875}$	$\frac{Zn}{1}\,\frac{Br_2}{1}$	
		$\frac{Cd}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}75}$	$\frac{Cd}{1}\,\frac{Br_2}{1}$	
		$\frac{Pb}{1}\,\frac{Cl_2}{0{,}66}$	$\frac{Pb}{1}\,\frac{Br_2}{0{,}75}$	
Mit Silber	$\frac{Ag}{1}\,\frac{Fl}{1}$	$\frac{Ag}{1}\,\frac{Cl}{0{,}66}$	$\frac{Ag}{1}\,\frac{Br}{0{,}75}$	

Digitized by Google

C. Sauerstoff-Salze.

In den Sauerstoff-Salzen nehmen die Sauerstoff-Atome der Säuren mit zunehmender Affinität zwischen Säuren und Basen eine grössere Dichtigkeit an.

SO_3	SeO_3	CrO_3	WoO_3	MoO_3
$\frac{K_2}{0,33}\frac{O}{1}-\frac{S}{1}\frac{O_3}{1}$	$\frac{K_2}{0,33}\frac{O}{1}-\frac{Se}{1}\frac{O_3}{1,5}$	$\frac{K_2}{0,33}\frac{O}{1}-\frac{Cr}{1}\frac{O_3}{2}$		
$\frac{Ba}{0,5}\frac{O}{1}-\frac{S}{1}\frac{O_3}{0,5}$	$\frac{Ba}{0,5}\frac{O}{1}-\frac{Se}{1}\frac{O_3}{1}$	$\frac{Ba}{0,5}\frac{O}{1}-\frac{Cr}{1}\frac{O_3}{1,5}$		
$\frac{Pb}{1}\frac{O}{1}-\frac{S}{1}\frac{O_3}{0,66}$	$\frac{Pb}{1}\frac{O}{1}-\frac{Se}{1}\frac{O_3}{1}$	$\frac{Pb}{1}\frac{O}{1}-\frac{Cr}{1}\frac{O_3}{1,5}$	$\frac{Pb}{1}\frac{O}{1}-\frac{Wo}{1}\frac{O_3}{1,5}$	$\frac{Pb}{1}\frac{O}{1}-\frac{Mo}{1}\frac{O_3}{1,5}$

4. Die bei chemischen Verbindungen auftretenden Wärmeentwicklungen und Feuererscheinungen sind eine Folge der dabei stattfindenden Verdichtungen der Volume der Atome und der dadurch frei werdenden Wärme.

5. Isochemische Elemente und isochemische Verbindungen besitzen Atomvolume, die zu einander in rationellen Verhältnissen stehen. Ihre Atomvolume sind entweder gleich oder bilden homologe Reihen mit gleichen Differenzen.

6. Auch die Krystallform der Elemente und ihrer Verbindungen steht in inniger Beziehung zu der Grösse ihrer Atomvolume. So ist z. B. die Polymorphie isomerer Stoffe die Folge der verschiedenen Grösse ihrer Atomvolume, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht.

A. Polymorphie der Elemente.

1. Kohlenstoff.

Diamant $\frac{C}{0,44}$ Krystallform tesseral.

Graphit $\frac{C}{0,66}$ Krystallform hexagonal.

Kohle $\frac{C}{1}$ amorph.

Digitized by Google

2. Schwefel und Selen.

$\frac{S}{1}$ Krystallform rhombisch.

$\frac{S}{1,08}$ Krystallform monoklinisch.

$\frac{Se}{1,08}$ Krystallform monoklinisch.

$\frac{Se}{1,25}$ amorph.

3. Phosphor.

$\frac{P}{1}$ Krystallform rhomboëdrisch, wie $\frac{As}{1}$.

$\frac{P}{1,25}$ Krystallform tesseral.

$\frac{P}{1,125}$ amorph.

B. Polymorphie der Oxyde.

a. Oxyde der Metalle der Zinngruppe.

Rutil $\left(\frac{Ti}{1}\ \frac{O_2}{0,5}\right)$ Krystallform tetragonal P 84° 40′.

Zinnstein $\left(\frac{Sn}{1}\ \frac{O_2}{0,5}\right)$ Krystallform tetragonal wie Rutil.

Brookit $\left(\frac{Ti}{1}\ \frac{O_2}{0,583}\right)$ Krystallform rhombisch.

Zinnoxyd $\left(\frac{Sn}{1}\ \frac{O_2}{0,583}\right)$ Krystallform rhombisch wie Brookit.

Anatas $\left(\frac{Ti}{1}\ \frac{O_2}{0,66}\right)$ Krystallform tetragonal P 136° 36′.

C. Polymorphie des kohlensauren Kalks.

Kalkspath $\left(\frac{Ca}{0,5}\ \frac{O}{1} - \frac{C}{1}\ \frac{O_2}{1,25}\right)$ Krystallform rhomboëdrisch.

Aragonit $\left(\frac{Ca}{0,5}\ \frac{O}{1} - \frac{C}{1}\ \frac{O_2}{1}\right)$ Krystallform rhombisch.

Digitized by Google

7. Der Stickstoff kann eine sehr verschiedene Grösse seiner Atomvolume annehmen und sind die Verbindungen solchen allotropischen Stickstoffs wegen der Leichtigkeit, mit der sie sich zersetzen, der Heftigkeit, mit der sie explodiren, und wegen ihrer auffallenden Beziehungen zum Leben von Pflanzen und Thieren von hoher Bedeutung.

Cyan $\left(\frac{C}{1}\,\frac{N}{3}\right)$ und Blausäure $\left(\frac{H}{1}-\frac{C}{1}\,\frac{N}{3}\right)$ sind Gifte; die Proteïnstoffe sind die kräftigsten Nahrungsmittel für Thiere und im Harnstoffe, welcher $\frac{N}{0,33}$ enthält, ist die das Leben der Thiere theils unterhaltende, theils zerstörende Kraft der Verbindungen des allotropischen Stickstoffs erloschen.

8. Die Imponderabilien: Licht, Elektricität und Magnetismus sind Modificationen der in den Elementen enthaltenen latenten Wärme. Elektricität und Magnetismus sind polarisirte Wärme, denn sie verwandeln sich bei der Aufhebung ihrer Polarität in Licht und Wärme. Licht ist in Schwingungen von erhöhter Schnelligkeit versetzte Wärme; denn Stoffe, bis zu gewissen Temperaturen erhitzt, werden leuchtend und senden Lichtstrahlen von verschiedener Qualität aus, welche verschieden gefärbte Spectra erzeugen, aus deren Farben man die Elemente der leuchtenden Stoffe erkennen kann.

Chemische Untersuchung der warmen Quellen zu Schlangenbad;

von

R. Fresenius.

Die letzte Untersuchung der warmen Quellen zu Schlangenbad ist von mir im Frühjahre 1852 vorgenommen worden. Die Resultate derselben sind niedergelegt in

meiner Schrift „Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau, dritte Abhandlung: Die Quellen zu Schlangenbad“ Wiesbaden bei C. W. Kreidel 1852, und finden sich auch in den Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthum Nassau, 8. Heft, 2. Abth. S. 97 ff.

Seit dieser Untersuchung sind 26 Jahre verflossen und es erschien daher entsprechend, die berühmten Thermen Schlangenbads einer neuen Analyse zu unterwerfen; denn die wichtige Frage, ob und in welchem Grade sich Mineralwasser in ihrem Gehalte ändern, kann ja nur durch in geeigneten Perioden wiederholte Untersuchungen entschieden werden.

Dies die Ursache, welche die Königliche Regierung zu Wiesbaden, Abtheilung für directe Steuern, Domänen und Forsten, veranlasste, mich zu einer neuen Untersuchung der genannten Quellen aufzufordern.

Die Vergleichung der Resultate der neuen Untersuchung mit denen der früheren wird — abgesehen von Anderem — auch erkennen lassen, dass in der analytischen Chemie in dem zwischen beiden Untersuchungen liegenden Zeitraume erhebliche Fortschritte gemacht worden sind.

Wie in meiner früheren Abhandlung bereits erwähnt, treten die warmen Quellen Schlangenbads am Fusse des Bärstadter Kopfes gegen Süden zu Tage und zwar aus Spalten des der Quarzitzone angehörigen Gebirges.

Man unterscheidet:

1. Die Quellen des oberen Kurhauses.

Es sind deren drei: die vordere, mittlere und hintere. Das Wasser derselben sammelt sich in einem Reservoir.

2. Die Röhrenbrunnenquelle.

Dieselbe fliesst vor dem oberen Kurhause aus. Ihr Wasser dient nur zum Trinken.

3. Die Schachtquelle.

Dieselbe liegt in einem Stollen (s. unten). Ein Abfluss derselben dient zum Trinken, die Hauptmenge des Wassers aber wird zum Speisen der auf der Südseite des

mittleren (früher des unteren genannten) Kurhauses gelegenen Bäder benutzt.

4. Die Quellen des mittleren (früher des unteren genannten) Kurhauses.

Es sind deren drei: die vordere, mittlere und hintere. Ihr Wasser sammelt sich in einem Reservoir und dient zur Speisung der auf der Nordseite des mittleren Kurhauses liegenden Bäder.

5. Eine nur wenig Wasser liefernde, neu gefasste Quelle an der Futtermauer des mittleren Kurhauses.

6. Die Pferdebadquelle.

Ihr Wasser speist das jetzige untere Kurhaus.

Wie bekannt zeigt das Wasser sämmtlicher Quellen ganz und gar denselben Charakter und auch nur geringe Unterschiede in der Temperatur. Während ich bei meiner früheren Analyse das Wasser des damals als unteres bezeichneten Kurhauses, welches jetzt das mittlere heisst, benutzte, somit das der Quellen, welche oben unter 4. aufgeführt sind, unterwarf ich dieses Mal, dem einstimmigen Wunsche der Herren Aerzte Schlangenbads Folge leistend, das Wasser der Schachtquelle, dessen Temperatur etwas höher als die der anderen Quellen ist, einer ganz ausführlichen Untersuchung, das der anderen Quellen aber prüfte ich nur auf Gehalt an Chlormetallen, d. h. an den Bestandtheilen, welche in relativ grösster Menge im Schlangenbader Thermalwasser enthalten sind und somit den Concentrationsgrad der einzelnen Quellen am leichtesten erkennen lassen.

Zur Schachtquelle gelangt man durch einen ziemlich langen Stollen, dessen Eingang gegenüber dem westlichen Ende des mittleren Kurhauses liegt. Am Ende des Stollens befindet sich die Quelle. Sie bietet — etwas gestaut — eine etwa 3 Decimeter tiefe Wasseransammlung dar, aus welcher man grössere Wassermengen nicht füllen kann, ohne das Wasser der Quelle zu trüben.

Es wurde daher nur das zur Kohlensäurebestimmung und zur Bestimmung der im Wasser gelösten Gase erfor-

Digitized by Google

derliche Wasser direct aus dieser Wasseransammlung genommen, während die als Trinkquelle dienende Quellenabzweigung die zur Hauptuntersuchung erforderlichen Wassermengen lieferte. Das Wasser dieser letzteren läuft ununterbrochen und in sehr starkem Strahle aus einem am Ende der Leitung angebrachten Rohre aus und zwar in dem freien Raume, welcher sich zwischen dem westlichen Ende des mittleren Kurhauses und dem Stolleneingange befindet.

Physikalische Verhältnisse.

Das Wasser aller Schlangenbader Thermen zeichnet sich durch einen ganz ungewöhnlichen Grad von Klarheit aus. Es steht in den Bassins mit vollkommen ruhigem Spiegel und eine Gasentwicklung findet nicht statt. Nur in den Bassins des oberen Badhauses beobachtete ich dann und wann einmal eine aufsteigende Gasblase.

Füllt man das Wasser in grosse weisse Flaschen, so erscheint es vollkommen klar und von eigenthümlichem bläulichem Schimmer; ganz unverkennbar tritt diese Färbung, welche ganz reinem und klarem Wasser eigenthümlich ist, auf, wenn man eine der mit weissen Porzellanplatten ausgekleideten Badewannen mit dem Thermalwasser füllt. Es erscheint darin bläulich grün und so klar, dass man auf dem Grunde der Wanne den kleinsten Gegenstand erkennen kann.

Der Geschmack des Wassers ist weich, gar nicht unangenehm, einen Geruch zeigt dasselbe weder so, noch beim Schütteln in halbgefüllter Flasche. Das Wasser fühlt sich sehr angenehm weich an. Beim Füllen in ein trocknes Glas liefert es keine Gasperlen an der Glaswandung, — beim Schütteln in einer mit dem Wasser nicht ganz gefüllten Flasche entbindet sich kein Gas.

Die Temperatur der verschiedenen Quellen bestimmte ich am 17. September 1877 mittelst eines Normalthermometers von Dr. Geissler in Bonn. Die Temperatur der Luft war 12° C. — Die Temperatur der Quellen ergiebt sich aus folgender Uebersicht:

Digitized by Google

Quellen des oberen Kurhauses.

a) Vordere Quelle . . 28,8°
b) Mittlere Quelle . . 28,6°
c) Hintere Quelle . . . 28,0°

Röhrenbrunnenquelle.

Die Temperatur derselben betrug 28,4°

Schachtquelle.

Quelle im Schacht. . . . . . . 31,0°

Quellen des mittleren Kurhauses.

a) Vordere Quelle . . 29,1°
b) Mittlere Quelle . . 29,6°
c) Hintere Quelle . . . 30,0°

Pferdebadquelle.

Die Temperatur derselben betrug 28,6°

Die folgende Zusammenstellung giebt eine Vergleichung der Quellentemperaturen, wie solche von Kastner 1830, von Bertrand 1850 und von mir im Frühjahre 1852 gefunden wurden und zwar in Reaumur'schen Graden (weil die älteren Bestimmungen in solchen ausgedrückt sind).

	Kastner	Bertrand	Fresenius	
	1830	1850	1852	1878
Quellen des oberen Kurhauses				
Vordere	22,75	—	24,0	23,04
Mittlere	23,50	—	—	22,88
Hintere	21,50	—	24,0	22,40
Röhrenbrunnenquelle	22,00	—	22,8	22,72
Schachtquelle	24,50	26	25,6	24,80
Quellen des mittleren Kurhauses				
Vordere	22,50	—	23,2	23,28
Mittlere	24,50	—	24,0	23,68
Hintere	24,00	—	24,4	24,00

Man ersieht aus dieser Vergleichung:

1. dass die Schachtquelle die höchste Temperatur hat,
2. dass die Temperatur sämmtlicher Quellen nur um wenige Grade differirt. Der Unterschied zwischen

der heissesten und der kältesten beträgt nach meinen neueren Bestimmungen nur 3°,

3. dass die Temperatur jeder einzelnen Quelle kleinen Schwankungen unterliegt.

Da man nirgends die Temperatur des eben hervorquellenden Wassers bestimmen kann, sondern überall darauf angewiesen ist, das Wasser in Quellenreservoirs oder an den Abläufen solcher auf seine Temperatur zu prüfen, so lassen weder die Temperaturunterschiede der verschiedenen Quellen, noch die Temperaturschwankungen einer einzelnen Quelle einen sicheren Schluss auf ursprüngliche Verschiedenheit der Quellentemperatur oder auf Veränderlichkeit der Temperatur einer und derselben Quelle im Laufe der Zeit zu, denn die geringen Temperaturunterschiede lassen sich alle auf äussere örtliche Verhältnisse (besseren oder weniger vollständigen Schutz gegen die äussere Luft, Verschiedenheit der Temperatur derselben, raschere oder minder rasche Erneuerung des Wassers in den Reservoirs etc.) zurückführen.

In Betreff des elektrischen Verhaltens des Schlangenbader Wassers, das heisst der Messung des Stromes, welcher bei Berührung von Schlangenbader Wasser mit destillirtem Wasser etc. entsteht, verweise ich auf „die physikalisch-medicinischen Untersuchungen über die Wirkungsweise der Mineralbäder von Dr. K. Heymann und Dr. G. Krebs", Wiesbaden bei Chr. Limbarth 1870, S. 35.

Es ergiebt sich aus den betreffenden Untersuchungen, dass das Schlangenbader Wasser, ebenso wie fast alle sonstigen der Untersuchung unterworfenen Mineralwasser (mit Ausnahme des Weilbacher Schwefelwassers), bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit destillirtem Wasser gebracht, sich positiv, beziehungsweise als positiver Pol, zeigt, — sowie dass der Ausschlag, welchen der Multiplicator bei Berührung des Schlangenbader Wassers mit destillirtem Wasser liefert, geringer ist, als bei allen anderen untersuchten Mineralwassern (Egerer Franzensbrunn, — Karlsbader Sprudel, — Emser Kränchen, —

Digitized by Google

Karlsbader Mühlbrunn, — Niederselterser Wasser, — Marienbader Kreuzbrunnen, — Wiesbadener Kochbrunnen, — Wildbader Wasser und Weilbacher Schwefelwasser). Aus letzterem Umstande würde — nach Ansicht der Herren Verfasser — die bekannte beruhigende Wirkung der Schlangenbader Bäder abzuleiten sein, gegenüber der erregenden Wirkung anderer zu Bädern verwandter Mineralwasser, namentlich der stark kohlensäurehaltigen (a. a. O. S. 46).

Beim Stehen an der Luft trübt sich das Schlangenbader Wasser nicht im geringsten, und liefert keine Spur eines Niederschlags; auch beim Kochen bleibt es ganz klar. Dampft man es aber ein, so bildet sich allmählich ein rein weisser flockiger Niederschlag, während sich gleichzeitig an den Wandungen der Abdampfschale etwas krystallinischer kohlensaurer Kalk absetzt. Dampft man ganz zur Trockne, so erhält man einen rein weissen, beim Glühen sich nicht schwärzenden Rückstand.

Auch in den Reservoirs und Abflusscanälen setzt das Schlangenbader Wasser nicht den geringsten, aus ursprünglich gelösten Bestandtheilen des Wassers stammenden Niederschlag ab.

Das specifische Gewicht des Wassers der Schachtquelle wurde wiederholt mittelst eines verhältnissmässig grossen Pyknometers bestimmt. Es ergab sich bei 16,5^{0} zu 1,000342.

Der Wasserreichthum der Quellen ist ausserordentlich gross. Die nachstehende Tabelle drückt die Ergebnisse der Messungen aus, welche am 13., 20. und 27. August und am 3. September 1877 Seitens der königlichen Badeverwaltung vorgenommen worden sind.

Digitized by Google

	1		2		3		4		5		6	
	Die vordere, mittlere u. hintere Quelle des ob. Kurhauses.		Die Röhrenbrunnenquelle.		Die Pferdebadquelle.		Die vordere, mittl. u. hint. Quelle d. mittl. Kurhauses.		D. Quelle an d. Futtermauer des mittleren Kurhauses.		Die Schachtquelle.	
1877	In Secund.	Liter.	In Secund.	Liter.	In Secund.	Liter.	In Secund.	Liter.	In Secund.	Liter.	In Secund.	Liter.
August 13.	16	28	90	28	30	28	58	28	336	28	16	28
August 20.	16	28	120	28	30	28	58	28	336	28	16	28
August 27.	16	28	105	28	30	28	58	28	335	28	16	28
Septbr. 3.	17	28	100	28	30	28	58	28	335	28	17	28

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich:

1. dass die Quellen im mittleren Durchschnitt in einer Minute folgende Wassermengen lieferten:

die Quellen des oberen Kurhauses	103,38 Liter
die Pferdebadquelle	103,38 „
die Schachtquelle	56,00 „
die Quellen des mittleren Kurhauses	28,96 „
der Röhrenbrunnen	16,19 „
die Quelle an der Futtermauer des mittleren Kurhauses	5,01 „
oder zusammen	312,92 Liter

In einer Stunde liefern somit alle Quellen zusammen 18775,2 Liter und in 24 Stunden 450604,8 Liter.

2. dass alle Quellen zusammen in einer Stunde an den verschiedenen Beobachtungstagen folgende Wassermengen lieferten:

Am 13. August 1877 . .	19118
„ 20. „ 1877 . .	18838
„ 27. „ 1877 . .	18959
„ 3. September 1877 .	18265

Chemische Untersuchung.

A. Die Schachtquelle.

Das der Schachtquelle frisch entnommene Wasser zeigt folgendes Verhalten zu Reagentien:

Reagenspapiere lässt das Wasser ganz unverändert. Concentrirt man es aber stark, so reagirt es deutlich alkalisch.

Salzsäure bewirkt keine Veränderung und nicht die geringste Gasentwicklung.

Chlorbarium unter Zusatz von etwas Salzsäure lässt das Wasser anfangs klar, allmählich aber entsteht geringe Trübung.

Salpetersaures Silberoxyd unter Zusatz von Salpetersäure bewirkt sofort deutliche Trübung.

Ammon veranlasst keine Veränderung.

Oxalsaures Ammon veranlasst bald Trübung, später geringen Niederschlag.

Gerbsäure bewirkt keine Veränderung.

Jodkalium-Stärkekleister unter Zusatz von etwas Schwefelsäure veranlasst keine Bläuung.

Mit Kalilauge versetzte Auflösung von Jodkalium-Quecksilberjodid bewirkt keine Färbung.

Das zur eigentlichen Analyse erforderliche grosse Wasserquantum wurde von mir am 17. September 1877 der Schachtquelle entnommen und in grossen, mit Glasstopfen versehenen Flaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt.

Die qualitative Analyse des Wassers, ausgeführt nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 14. Auflage, § 211 angegebenen Methode, liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	Säuren und Halogene:
Natron,	Kohlensäure,
Kali,	Schwefelsäure,
(Caesion),	Phosphorsäure,
(Rubidion),	Kieselsäure,
Lithion,	(Borsäure),
Kalk,	(Salpetersäure),
(Baryt),	Chlor,

Digitized by Google

Basen:	Säuren und Halogene:
Strontian,	Brom,
Magnesia,	(Jod).
(Eisenoxydul).	

Indifferente Bestandtheile:

Sauerstoff,
Stickstoff.

Die eingeklammerten Bestandtheile sind in unbestimmbarer Menge zugegen. Zur Nachweisung der Caesions, Rubidions und Jods wurden etwa 60 Liter Wasser verwandt. — Die Nachweisung des in unendlich kleinen Spuren vorhandenen Eisens wurde in der Art bewirkt, dass 6 Liter Wasser unter Zusatz von ein wenig Salzsäure bis auf einen ganz kleinen Rest eingedampft wurden und zwar — um jede Verunreinigung durch Staub abzuhalten — in einer Retorte. Die rückständige geringe Menge saurer Flüssigkeit liess — mit Rhodankalium geprüft — eben noch eine ganz geringe Spur Eisen erkennen.

Die quantitative Analyse des Wassers wurde nach der Methode ausgeführt, welche ich in der sechsten Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse § 209 mitgetheilt habe.

In Folgendem gebe ich nur die Zusammenstellung der Resultate, während ich in Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse auf mein unter gleichem Titel in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1878 erschienenes Schriftchen verweise.

Zusammenstellung der Resultate.

In 1000 Gewichtstheilen Wasser sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali	0,013860 p. M.
Chlorkalium	0,009016 „ „
Chlornatrium	0,270489 „ „
Bromnatrium	0,000112 „ „
Phosphorsaures Natron	0,000134 „ „
Kohlensaures Natron	0,001502 „ „
Kohlensaures Lithion	0,002627 „ „
Kohlensaurer Kalk	0,038405 „ „
Kohlensaurer Strontian	0,000331 „ „
Kohlensaure Magnesia	0,008791 „ „
Kieselsäure	0,033351 „ „
Summe	0,378618 p. M.
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,023786 „ „
Kohlensäure, völlig freie	0,042072 „ „
Stickstoff	0,012320 „ „
Sauerstoff	0,004101 „ „
Summe aller Bestandtheile	0,460897 p. M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Chlorcaesium, höchst geringe Spur.
Chlorrubidium „ „ „
Borsaures Natron, geringe Spur.
Salpetersaures Natron, geringe Spur.
Jodnatrium, geringe Spur.
Kohlensaurer Baryt, sehr geringe Spur.
Kohlensaures Eisenoxydul, sehr geringe Spur.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Schwefelsaures Kali	0,013860 p. M
Chlorkalium	0,009016 „ „
Chlornatrium	0,270489 „ „
Bromnatrium	0,000112 „ „
Phosphorsaures Natron	0,000134 „ „
Doppelt kohlensaures Natron	0,002125 „ „
„ „ Lithion	0,004188 „ „
„ kohlensaurer Kalk	0,055303 „ „
„ „ Strontian	0,000430 „ „
„ kohlensaure Magnesia	0,013396 „ „
Kieselsäure	0,033351 „ „
Summe	0,402404 p. M.

Digitized by Google

Kohlensäure, völlig freie	0,042072 p. M.
Stickstoff	0,012320 „ „
Sauerstoff	0,004101 „ „
Summe aller Bestandtheile	0,460897 p. M.

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

(Vergleiche Zusammenstellung a.)

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser	23,77 Cc.
b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure in 1000 Cc. Wasser	37,21 „
c) Der Stickstoff in 1000 Cc. Wasser	10,93 „
d) Der Sauerstoff „ „ „ „	3,19 „

B. Die anderen Quellen.

Vergleicht man die Reactionen, welche das Wasser der anderen Schlangenbader Thermen giebt, mit denen der Schachtquelle, so lässt sich ein wahrnehmbarer Unterschied nicht finden. Dieselben haben somit ganz denselben Charakter, und auch in Betreff der Menge der aufgelösten Bestandtheile lassen sich zwischen den einzelnen Quellen keine erheblichen Unterschiede nachweisen.

Da die Chloralkalimetalle fast 74 Procent aller gelösten Bestandtheile ausmachen, so eignet sich die Bestimmung des Chlors am meisten, um Concentrations-Unterschiede erkennen zu lassen. Aus diesem Grunde wurde auch der Chlorgehalt der übrigen Quellen bestimmt. Die folgende Zusammenstellung belehrt über die erhaltenen Resultate:

Chlorgehalt in 1000 Gewichtstheilen (einschliesslich des geringen Gehaltes an Brom):

1. Die Quellen des oberen Kurhauses enthalten Chlor	0,17532 p. M.
2. Die Röhrenbrunnenquelle enthält	0,16866 „ „
3. Die Schachtquelle	0,16829 „ „
4. Die Quellen des mittleren Kurhauses	0,16812 „ „
5. Die Pferdebadquelle	0,16982 „ „

Es ergiebt sich daraus, dass der Röhrenbrunnen, die Schachtquelle, die Quellen des mittleren Kurhauses und

Digitized by Google

die Pferdebadquelle gleiche Concentration haben, während die der Quellen des oberen Kurhauses ein wenig grösser ist.

Vergleichung der Resultate der 1852 ausgeführten Analyse mit den 1877 erhaltenen.

Das Schlangenbader Thermalwasser, welches ich 1852 analysirte, war das des mittleren Kurhauses, während 1877 das der Schachtquelle untersucht wurde.

Beziehen sich somit die damals und jetzt erhaltenen Zahlen auch nicht ganz auf dieselbe Quelle, so ist doch bei der kaum wahrnehmbaren Differenz der Schlangenbader Thermen eine Vergleichung der damals und jetzt gewonnenen Resultate zulässig und dies um so mehr, als aus der oben mitgetheilten Bestimmung des Chlorgehaltes sämmtlicher Quellen sich vollständige Uebereinstimmung zwischen der Schachtquelle und dem Wasser des mittleren Kurhauses ergiebt.

Eine Vergleichung der Resultate führt dann am besten zum Ziele, wenn man — so wie es in der folgenden Zusammenstellung geschieht — die Mengen der einzelnen Basen und Säuren direct mit einander vergleicht.

In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Gewichtstheilen Wasser.

	Quellen des mittleren Kurhauses:		Schachtquelle:
	1852	1877	1877
Kali	0,010111	nicht bestimmt	0,013194
Natron	0,132346	„	0,144493
Lithion	nicht bestimmt	„	0,001066
Kalk	0,018293	„	0,021507
Magnesia	0,002960	„	0,004186
Strontian	nicht bestimmt	„	0,000232
Kohlensäure	0,108884	„	0,089644
Schwefelsäure . . .	0,005449	„	0,006363
Kieselsäure	0,032623	„	0,033351
Phosphorsäure . . .	0,000331	„	0,000067
Chlor	0,147050	0,168122	0,168244
Brom	nicht bestimmt	nicht bestimmt	0,000087
Summe der festen Bestandtheile . . .	0,337884	„	0,378618

Aus dieser Vergleichung ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

1. Das Wasser der Schlangenbader Thermen hat sich in dem Zeitraume von 1852—1877 in seinem Gesammtcharakter nicht geändert.

2. Das Wasser der Schlangenbader Thermen erwies sich 1877 etwas reicher an gelösten festen Bestandtheilen als 1852, und zwar im Verhältnisse 338 : 379 oder 100 : 112.

3. An dieser Zunahme sind alle Bestandtheile betheiligt. (In Betreff der Phosphorsäure, welche eine Ausnahme zu machen scheint, ist zu bemerken, dass 1852 die zur Bestimmung kleiner Phosphorsäuremengen so überaus geeignete Molybdänmethode noch nicht bekannt war.)

4. Dass diese Schlussfolgerungen gerechtfertigt sind, obgleich 1852 das Wasser des mittleren Kurhauses, 1877 dagegen das der Schachtquelle untersucht wurde, ergiebt sich daraus, dass auch der Chlorgehalt des Wassers des mittleren Kurhauses in gleichem Maasse zugenommen hat.

5. Die Menge der im Ganzen vorhandenen Kohlensäure erwies sich in dem 1852 untersuchten Wasser des mittleren Kurhauses etwas höher als in dem der Schachtquelle. Vergleicht man, welche Antheile derselben gebunden und welche frei in dem Wasser vorhanden sind, so ergiebt sich Folgendes:

	Wasser d. mittleren Kurhauses: 1852 p. M.	Schachtquelle: 1877 p. M.
Kohlensäure, mit Basen zu einfachen Carbonaten verbundene	0,021903	0,023786
Kohlensäure, mit Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,021903	0,023786
Kohlensäure, völlig freie	0,065078	0,042072
Zusammen	0,108884	0,089644

Man erkennt somit, dass die Menge der ganz und halb gebundenen Kohlensäure 1877 sich etwas grösser, die Menge der völlig freien Kohlensäure aber etwas geringer erwies als 1852.

Digitized by Google

Schlusswort.

In meiner Abhandlung über die Quellen zu Schlangenbad vom Jahre 1852 gab ich auf der letzten Seite eine Vergleichung der von mir erhaltenen Zahlen mit denen, welche Kastner, etwa 1830, erhalten hatte. Es ergab sich daraus nicht die geringste Uebereinstimmung, weder im Hinblick auf die Gesammtmenge an fixen Bestandtheilen, noch in Betreff des Verhältnisses der einzelnen gelösten Stoffe, noch endlich bezüglich der Art derselben. Ich schloss damals meine Abhandlung mit den Worten:

„Ich halte es aber für vorsichtiger, diese Frage (nämlich die, ob sich das Schlangenbader Wasser von 1830 bis 1852 wesentlich geändert habe) so lange unentschieden zu lassen, bis eine nach 10 oder 20 Jahren anzustellende Analyse, bei deren Ausführung ich natürlich dieselbe Sorgfalt voraussetzen muss, mit der die Untersuchung meinerseits ausgeführt wurde, darüber Gewissheit giebt."

Heute — nach etwa 26 Jahren — bin ich nun in der Lage, die damals offen gelassene Frage beantworten zu können, und zwar dahin, dass das Schlangenbader Wasser in seinem Gehalte an gelösten Bestandtheilen zwar auch Schwankungen unterliegt, wie dies bei allen oder fast allen Mineralquellen beobachtet wird, dass die Schwankungen aber nur sehr gering sind und den Gesammtcharakter des Schlangenbader Thermalwassers in keiner Weise ändern.

Digitized by Google

Ueber Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Resorcin und Aethylenalkohol;

von

Dr. **Georg Reinhard.**

Ueber Abkömmlinge des Resorcins, welche an Stelle von Wasserstoff Halogenatome enthalten, liegen zur Zeit nur wenige Mittheilungen vor, die wir zum grössten Theil Stenhouse verdanken.

Derselbe erhielt durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf eine ätherische Resorcinlösung ein Monojodresorcin.[1]) Ein weiteres Jodsubstitutionsprodukt, Trijodresorcin[2]), stellten später Michael und Norton dar, indem sie Resorcin mit Chlorjod behandelten.

Stenhouse erwähnt weiter ein Pentabromresorcin[3]), welches bei Behandlung von Resorcin mit Bromwasser resultirte. Aus diesem Körper erhielt er vermittelst Jodwasserstoff eine krystallinische Verbindung, wahrscheinlich ein Tribromresorcin.[4]) Eine Mittheilung über ein aus Eosin gewonnenes Dibromresorcin liegt noch von Hoffmann[5]) vor.

Ferner hat Stenhouse versucht, in ähnlicher Weise zu Chlorsubstitutionsprodukten des Resorcins zu gelangen. Eine Chlorirung vermittelst Chlorhydrat[6]) hatte nicht das gewünschte Resultat; es entstanden ölige, unkrystallisirbare Produkte, von deren weiterer Untersuchung abgesehen werden musste. Günstiger waren die Resultate bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Resorcin, die zur Darstellung eines Pentachlorresorcins[7])

---

1) Chem. Jahresber. 1872, S. 408.
2) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1752.
3) Chem. Jahresber. 1872, S. 407.
4) Daselbst 1872, S. 407.
5) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 65.
6) Chem. Jahresber. 1871, S. 477.
7) Daselbst 1872, S. 406.

Digitized by Google

führten. Aus diesem vermittelst Jodwasserstoff ein Trichlorresorcin zu gewinnen, ist Stenhouse nicht vollständig gelungen; zwar erhielt derselbe eine krystallisirbare Verbindung, welche er für das erwartete Trichlorresorcin[1]) ansieht, deren Zusammensetzung festzustellen er aber nicht im Stande war.

Dies sind die einzigen Angaben, welche ich über halogensubstituirte Resorcine habe finden können, wenig sind die Jod- und Bromresorcine, am wenigsten aber die Chlorresorcine, bekannt, von denen mit Sicherheit nur das Pentachlorresorcin erhalten worden ist.

Ich hielt daher fernere Versuche einer Chlorirung des Resorcins nicht für werthlos.

Schon Dubois[2]) hat gezeigt, dass Phenol mit Sulfurylchlorid in Monochlorphenol, schweflige Säure und Salzsäure zerfällt. Diese Thatsache legte nun die Möglichkeit nahe, dass auch die Oxyphenole sich dem Phenol analog verhalten, und beim Behandeln von Resorcin mit Sulfurylchlorid Chlor in den Benzolkern eintreten würde. In der That haben meine in dieser Hinsicht angestellten Versuche, welche ich in Nachstehendem mittheilen werde, dargethan, dass meine Annahme eine vollständig gerechtfertigte war.

Das bei meinen Versuchen angewandte Resorcin war völlig rein, wie es gegenwärtig im Handel vorkommt; das Sulfurylchlorid stellte ich selbst nach der von Behrend[3]) angegebenen, äusserst bequemen Methode aus auf hohe Temperaturen erhitztem Sulfuryloxychlorid dar.

I. Darstellung von Monochlorresorcin.

In eine mit Rückflusskühler versehene Retorte brachte ich eine abgewogene Menge Resorcin, die in dem drei- bis vierfachen Gewichte alkoholfreien Aethers gelöst war, und liess eine äquivalente Menge Sulfurylchlorid vorsichtig zu-

---

1) Chem. Jahresber. 1871, S. 477.
2) Daselbst 1866, S. 283.
3) Dies. Journn. [2] **15**, 23.

Digitized by Google

fliessen. Jeder Tropfen verursachte eine Entwicklung von Gasen, die sich schon durch den Geruch als Chlorwasserstoff und schweflige Säure zu erkennen gaben. Als alles Sulfurylchlorid zugetropft war, wurde die Retorte mit abwärts gerichtetem Kühler verbunden und im Wasserbade erwärmt. Nachdem der grösste Theil des Aethers, stark mit schwefliger Säure und Chlorwasserstoff geschwängert, überdestillirt war (ein vollständiges Entfernen des Aethers im Wasserbade gelingt nur bei lange fortgesetztem Erwärmen), wurde der Kühler gelöst und die Retorte direct mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. Bei fortgesetztem Erhitzen über freiem Feuer stieg plötzlich die Temperatur auf 255°—256° und blieb constant, während eine Flüssigkeit überdestillirte, die in der Vorlage sofort zu einer fast weissen, harten Masse erstarrte. Der in der Retorte bleibende Rückstand ist das Produkt einer partiellen Zersetzung und besteht aus poröser Kohle. Aus der Vorlage wurde der Inhalt durch Schmelzen entfernt und einer zweiten Destillation unterworfen, wobei er vollkommen farblos überging. Die Quantität des bei diesen Operationen gewonnenen Körpers war ziemlich bedeutend; sie betrug ungefähr so viel, wie die Menge des angewandten Resorcins. Um den Körper völlig rein zu erhalten, genügt es, ihn zu sublimiren; doch erhält man auch durch wiederholtes Umkrystallisiren ein reines Produkt; die Arbeit ist hierbei jedoch bei Weitem langwieriger und die Ausbeute bedeutend geringer.

Meine Vermuthung, dass ein Monochlorresorcin entstanden sei, wurde durch die quantitative Analyse bestätigt.

0,2825 Grm. Substanz gaben
0,517 Grm. CO_2, entsprechend 0,141 Grm. C oder 49,91 % C,
0,092 Grm. H_2O, „ 0,01022 Grm. H oder 3,62 % H.

0,188 Grm. Substanz gaben
0,344 Grm. CO_2, entsprechend 0,0938 Grm. C oder 49,89 % C,
0,062 Grm. H_2O. „ 0,0069 Grm. H oder 3,67 % H.

Die Chlorbestimmung wurde nach der Carius'schen Methode im Einschmelzrohr vorgenommen.

Digitized by Google

0,20275 Grm. Substanz gaben 0,199 Grm. AgCl, entsprechend 0,0492 Grm. Cl oder 24,27 % Cl.

Nach der Formel $C_6H_5ClO_2$ berechnen sich folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_6	49,83	49,91	49,89
H_5	3,46	3,62	3,67
Cl	24,57	24,27	—

Da die bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Resorcin sich bildenden Gase nur aus schwefliger Säure und Salzsäure bestehen, so verläuft die Reaction jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4{OH \atop OH} + SO_2Cl_2 = C_6H_3Cl{OH \atop OH} + SO_2 + HCl.$$

Das Monochlorresorcin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt schwierig. Die Krystalle waren undeutlich ausgebildet und hatten einen brennend aromatischen Geschmack, fast keinen Geruch.

Schon bei circa 75° fängt es an, in feinen weissen Nadeln zu sublimiren, und schmilzt bei 89° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 255°—256° siedet.

Auf dem Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich in weissen phenolartigen Dämpfen und verbrennt mit stark leuchtender, grün gesäumter Flamme.

Die wässrige Lösung röthet Lakmuspapier sehr schwach.

Von Ammoniak wird es farblos gelöst, die Lösung wird bald gelb, dann grün; auf Zusatz von Säuren entfärbt sie sich wieder und wird schwach röthlich.

Beim Uebergiessen mit verdünnter kalter Salpetersäure bleibt das Monochlorresorcin unverändert, bei geringem Erwärmen entweichen Chlor und salpetrige Säure unter Bildung einer harzigen, klebrigen Substanz. Von concentrirter Salpetersäure wird es auch in der Kälte zersetzt.

Mit Eisenchlorid bildet es eine blauviolette Lösung, die sich beim Erwärmen bräunt.

Eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen unter Grünfärbung zu metallischem Silber reducirt.

Digitized by Google

Näher wurde untersucht das Verhalten gegen Kali, Cyankalium, Brom und Benzoylchlorid.

a) Verhalten gegen Kali und Cyankalium.

Das Monochlorresorcin löst sich leicht in verdünnter Kalilauge. Aus der Lösung, die sich allmählich gelb, bei längerem Stehen roth färbt, ist dasselbe durch Schütteln mit Aether nur nach dem Ansäuern zu entfernen; jedenfalls bildet sich hier eine chemische Verbindung von der Formel $C_6H_3Cl(OK)_2$, die auf Zusatz von Säure wieder zerfällt.

Die Schmelze mit Kali, welche bei verschiedenen Temperaturen, bei 130°, 160°, 200°, vorgenommen wurde und zu einem Trioxybenzol nach der Gleichung:

$$C_6H_3Cl\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + KOH = C_6H_3\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + KCl$$

führen sollte, gab nur negative Resultate. Bei niedrigen Temperaturen konnte das Monochlorresorcin beim Ansäuern der wässrigen Kalilösung mit Aether sofort entzogen werden, bei hohen Temperaturen hatte sich zwar Chlorkalium gebildet, aber die organische Substanz war total zerstört unter Bildung von Kohle.

Eben so erfolglos war die Schmelze mit reinem, aus Cyanwasserstoff und Kalihydrat dargestelltem Cyankalium, bei welcher auch das Monochlorresorcin entweder unzersetzt blieb oder vollständig verkohlte.

b) Verhalten gegen Brom.

Setzt man zu einer wässrigen, auf ca. 80° erwärmten Lösung von Monochlorresorcin Bromwasser so lange hinzu, bis dasselbe im Ueberschuss vorhanden ist, und lässt erkalten, so scheiden sich neben geringen Mengen eines Harzes feine Nadeln aus, die bei ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren vollständig weiss werden.

Durch die qualitative und quantitative Analyse wurde der Körper als ein Monochlordibromresorcin erkannt.

Digitized by Google

0,247 Grm. Substanz lieferten
0,214 Grm. CO_2, entsprechend 0,0584 Grm. C oder 23,64 % C,
0,0245 Grm. H_2O, „ 0,0027 Grm. H oder 1,09 % H.

Die Halogene Brom und Chlor wurden nach der Carius'schen Methode bestimmt.

0,150 Grm. Substanz gaben 0,259 Grm. Halogensilber (2 BrAg + ClAg), entsprechend 0,07155 Grm. AgCl und 0,01769 Grm. Cl oder 11,79 % Cl, und 0,18745 Grm. AgBr, oder 0,07976 Grm. Br oder 53,17 % Br.

Die Formel $C_6HBr_2Cl\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	23,80	23,64
H_3	0,99	1,09
Br_2	52,89	53,17
Cl	11,74	11,79

Das Monochlordibromresorcin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt es in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei 105° schmelzen, und nur unter bedeutender Zersetzung sublimirbar sind. Bei längerem Erhitzen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung eines braunen Harzes.

c) Verhalten gegen Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt auf die Verbindung schon in der Kälte ein, die Reaction wird vollendet durch Erwärmen auf ca. 150°.

Da Resorcin mit organischen Säurechloriden in neutralen Resorcinäther und Chlorwasserstoff zerfällt, so glaubte ich, dass auch in der substituirten Verbindung beim Behandeln mit Benzoylchlorid die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch die Gruppen C_6H_5CO vertreten werden könnten, und liess demzufolge 2 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Monochlorresorcin einwirken.

Nach beendigter Reaction wurde das etwa überschüssige Benzoylchlorid durch Erwärmen so viel wie möglich

Digitized by Google

verjagt und das Produkt nach dem Erkalten in Aether gelöst. Die ätherische Lösung wurde zur vollständigen Entfernung des Benzoylchlorids mit trocknem kohlensaurem Kali versetzt und nach geraumer Zeit durch Filtration von demselben getrennt. Beim Verdunsten des Filtrates schied sich eine weisse Verbindung aus, die in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt wurde.

Der erhaltene Körper wurde nach längerem Stehen im Exsiccator der quantitativen Analyse unterworfen.

0,2535 Grm. Substanz gaben
0,6295 Grm. CO_2, entsprechend 0,1724 Grm. C oder 68,01 % C,
0,090 Grm. H_2O, „ 0,010 Grm. H oder 3,94 % H.

0,200 Grm. Substanz gaben
0,4975 Grm. CO_2, entsprechend 0,1357 Grm. C oder 67,85 % C,
0,072 Grm. H_2O, „ 0,008 Grm. H oder 4,0 % H.

0,2925 Grm. Substanz gaben
0,1215 Grm. AgCl, entsprechend 0,030 Grm. Cl oder 10,26 % Cl.

Die Formel $C_6 H_3 Cl \begin{matrix} O C_6 H_5 CO \\ O C_6 H_5 CO \end{matrix}$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{20}	68,09	68,01	67,85
H_{13}	3,69	4,00	3,94
Cl	10,07	10,26	—

Da jedoch die Möglichkeit vorlag, dass eine oder wohl auch beide Benzoylgruppen in den Benzolkern und nicht in die Hydroxylatome eingetreten seien, so wurde der Körper zur vollständigen Sicherstellung seiner Constitution mit alkoholischem Kali verseift. Ich erhielt hierbei in der That neben benzoësaurem Kali die ursprüngliche Verbindung zurück, was bei einer Substitution im Benzolkern nicht möglich gewesen wäre, da hier ein gechlortes Benzoylresorcin hätte entstehen müssen. Es musste also, da die entweichenden Gase nur aus Chlorwasserstoff bestanden, der Process nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$C_6 H_3 Cl \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2 C_6 H_5 COCl = C_6 H_3 Cl \begin{matrix} OOCC_6H_5 \\ OOCC_6H_5 \end{matrix} + 2 HCl.$$

Der Benzoësäuremonochlorresorcinäther ist unlöslich in

Digitized by Google

Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Aus der concentrirten heissen alkoholischen Lösung setzte er sich beim Erkalten in mikroskopisch kleinen Krystallen von hexagonaler Structur ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°.

II. Darstellung von Dichlorresorcin.

Das zweifach gechlorte Resorcin wird unter Anwendung der doppelten Menge Sulfurylchlorid auf dieselbe Weise erhalten, wie das einfach gechlorte.

Während aber bei der Darstellung des Monochlorresorcins eine Lösung des Resorcins in Aether unbedingt erforderlich ist, da man sonst stets ein Gemisch von Monochlorresorcin, Dichlorresorcin und unzersetztem Resorcin erhält, so genügt hier schon inniges Mischen des Resorcins mit Sulfurylchlorid. Zu diesem Zwecke bringt man fein gepulvertes Resorcin in eine Porzellanschale, trägt die entsprechende Menge Sulfurylchlorid nach und nach ein, und reibt die ganze Masse kräftig durch einander. Diese Operation nimmt man am besten in einem gut ziehenden Luftzug vor, da die in Strömen entweichenden, aus Chlorwasserstoff und schwefliger Säure bestehenden Gase die Athmungsorgane stark belästigen.

Das Reactionsprodukt, eine trockne röthlich gefärbte Masse, die immer noch geringe Mengen Monochlorresorcins, vielleicht auch noch unzersetzten Resorcins, enthält, erwärmt man auf dem Sandbade bis zum Schmelzen und trägt, um auch die letzten Reste von Resorcin und Monochlorresorcin umzusetzen, in die geschmolzene Masse unter Umrühren noch etwa den zehnten Theil von dem zuvor angewandten Sulfurylchlorid ein. Da es sich auch hier nicht zweckmässig erwies, den Körper durch Umkrystallisiren zu reinigen, so wurde wiederum zur Sublimation geschritten; durch ein- bis zweimaliges Sublimiren erhielt ich den Körper vollständig rein.

Eine qualitative Prüfung erwies die Gegenwart von Chlor, die Abwesenheit von Schwefel. Die quantitative

Digitized by Google

Untersuchung liess mich, wie vermuthet, den Körper als ein Dichlorresorcin erkennen.

0,193 Grm. Substanz lieferten
0,2855 Grm. CO_2, entsprechend 0,0778 Grm. C oder 40,31 % C,
0,042 Grm. H_2O, „ 0,00467 Grm. H oder 2,42 % H.

0,2835 Grm. Substanz lieferten
0,4165 Grm. CO_2, entsprechend 0,1136 Grm. C oder 40,07 % C,
0,063 Grm. H_2O, „ 0,007 Grm. H oder 2,47 % H.

0,203 Grm. Substanz lieferten
0,2975 Grm. CO_2, entsprechend 0,0812 Grm. C oder 40,0 % C,
0,0465 Grm. H_2O, „ 0,00517 Grm. H oder 2,55 % H.

0,214 Grm. Substanz gaben
0,3415 Grm. ClAg, entsprechend 0,08445 Grm. Cl oder 39,46 % Cl.

0,109 Grm. Substanz gaben
0,174 Grm. AgCl, entsprechend 0,04303 Grm. Cl oder 39,48 % Cl.

Die Formel $C_6H_4Cl_2O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.		
C_6	40,22	40,31	40,07	40,00
H_4	2,23	2,42	2,47	2,55
Cl_2	39,66	39,46	39,48	—

Da auch hier die entweichenden Gase nur aus schwefliger Säure und Chlorwasserstoff bestanden, so musste die Reaction nach folgender Gleichung sich vollzogen haben:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} + 2\,SO_2Cl_2 = C_6H_2Cl_2\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH} + 2\,SO_2 + 2\,HCl.$$

Die Quantität des gewonnenen Dichlorresorcins war immer bedeutend, sie betrug 80—84 % der theoretischen Ausbeute.

Das Dichlorresorcin ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, und zerfliesst schon im Aetherdampf. Gut krystallisirt erhielt ich es aus seiner wässrigen Lösung beim Stehen über Schwefelsäure; es schied sich in grossen, zolllangen, wasserhellen, rhombischen Prismen aus, welche bald verwitterten und sich roth färbten. Schmelz- und Siedepunkt liegen tiefer als beim Monochlorresorcin, nämlich bei 77° und 249°.

Die wässrige Lösung röthet Lakmus schwach. Eine ammoniakalische Silberlösung wird davon beim Kochen reducirt.

Digitized by Google

Mit Eisenchlorid giebt es eine blauviolette Färbung.

Salpetersäure oxydirt es unter Entwicklung von salpetriger Säure und Chlor.

Von Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, scheidet sich in der Kälte aber unzersetzt wieder aus.

Da die Möglichkeit vorlag, dass im Dichlorresorcin eine Substitution eines Chloratoms leichter zu erreichen sei, als im Monochlorresorcin, so wurde ebenfalls das Verhalten gegen Kali genauer studirt. Ich erhielt jedoch eben so wenig befriedigende Resultate, wie früher. Ferner wurde noch zum Zwecke der Amidirung das Dichlorresorcin mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand aber aus nichts weiter, als dem etwas roth gefärbten Ausgangsprodukt.

Ausführlicher wurde das Verhalten des Dichlorresorcins gegen Brom, Sulfuryloxychlorid und Benzoylchlorid studirt.

a) Verhalten gegen Brom.

Behandelt man die heisse wässrige Lösung des Dichlorresorcins mit Brom in derselben Weise, wie es bei dem Monochlorresorcin angegeben wurde, so erhält man nach dem Erkalten feine Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren vollständig weiss erscheinen.

Der neue Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. Er bildet, aus Wasser krystallisirt, dem Dibrommonochlorresorcin ähnliche feine, seideglänzende Nadeln, welche bei 100° schmelzen und nur unter partieller Zersetzung sublimirbar sind.

Meine Vermuthung, dass auch hier ein fünffach substituirtes Benzol vorliege, wurde durch die Analyse bestätigt.

0,2065 Grm. Substanz lieferten
0,210 Grm. CO_2, entsprechend 0,0573 Grm. C oder 27,75 % C,
0,027 Grm. H_2O, „ 0,003 Grm. H oder 1,45 % H.

0,2735 Grm. Substanz lieferten
0,276 Grm. CO_2, entsprechend 0,0753 Grm. C oder 27,53 % C,
0,031 Grm. H_2O, „ 0,0034 Grm. H oder 1,26 % H.

Digitized by Google

0,2645 Grm. Substanz lieferten 0,483 Grm. Halogensilber und nach dem Glühen im Chlorstrom:

0,43775 Grm. Chlorsilber
0,04525 Grm. Verlust.

Hieraus berechnen sich:

0,191 Grm. BrAg, entsprechend 0,08127 Grm. Br oder 30,73 % Br,
0,292 Grm. ClAg, „ 0,07221 Grm. Cl oder 27,30 % Cl.

Die Formel $C_6H_3BrCl_2O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_6	27,91	27,75	27,53
H_3	1,46	1,45	1,26
Cl_2	27,52	27,23	—
Br	31,01	30,73	—

Die Einwirkung war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_2Cl_2(OH)_2 + Br_2 = C_6HBrCl_2(OH)_2 + HBr.$$

b) Verhalten gegen Sulfuryloxychlorid.

Die dreifach substituirten Resorcine sind im Allgemeinen, wie auch die Bildung der oben erwähnten Bromprodukte wieder beweist, am leichtesten zu erhalten. So gehören auch zu den ersten bekannten Resorcinderivaten das Trinitroresorcin und Tribromresorcin.

Abweichend hiervon verhält sich das Resorcin nach den Untersuchungen von Piccard und Humbert gegen Schwefelsäure. Dieselben erhielten beim Erhitzen von Resorcin mit Schwefelsäure eine Sulfosäure, und zwar eine zweibasische, eine Resorcindisulfosäure.[1]) Eine Trisulfosäure[2]) stellten sie erst später aus der Disulfosäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf hohe Temperatur im Einschmelzrohr dar.

Ich versuchte die Einführung des Sulfonrestes in das Dichlorresorcin nicht, wie Piccard und Humbert, vermittelst Schwefelsäure durch hohe Temperaturen, da bei

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1479.
2) Daselbst 1877, S. 182.

Digitized by Google

derselben eine Zersetzung der vielleicht neu entstehenden Säure zu gewärtigen war, sondern durch ein kräftigeres Reagens zu bewirken und benutzte anstatt Schwefelsäure Sulfuryloxychlorid.

In ein geräumiges Becherglas bringt man ca. 40 Grm. Sulfuryloxychlorid und trägt nach und nach unter Umrühren ca. 10 Grm. fein gepulvertes Dichlorresorcin ein. Die unter heftigem Aufschäumen entweichenden Salzsäuregase leitet man in einen gut ziehenden Schornstein. Nach beendigtem Eintragen wird das Reactionsprodukt, eine etwas braun gefärbte ölige Flüssigkeit, auf dem Sandbade so lange erwärmt, als sich noch Gase entwickeln. Nach dem Erkalten erhält man eine ziemlich feste, meist grünlich gefärbte Masse, die noch nicht völlig frei von Sulfuryloxychlorid ist. Zum Entfernen des letzteren wird dieselbe mit Wasser vorsichtig behandelt, wobei sich das Sulfuryloxychlorid als Schwefelsäure in dem Wasser löst. Aus dem hierbei oft zum Sieden kommenden Gemisch setzt sich ein schweres weisses Pulver ab, welches durch Auswaschen mit Wasser von der anhaftenden Schwefelsäure gereinigt wird.

Die bei 100° getrocknete Substanz stellte ein weisses, glänzendes Pulver dar, welches aus mikroskopisch kleinen rhombischen Säulen bestand, und in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich war. Leicht löste es sich hingegen in Kalilauge und unter Kohlensäure-Entwicklung in kohlensaurem Kali, fiel aber auf Zusatz von Säuren nicht wieder aus.

Die qualitative Untersuchung that die Gegenwart von Schwefel und Chlor kund, die quantitative ergab folgende Werthe:

0,341 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben
0,3585 Grm. CO_2, entsprechend 0,09777 Grm. C oder 28,67 % C,
0,034 Grm. H_2O, „ 0,00378 Grm. H oder 1,11 % H.

0,192 Grm. Substanz gaben
0,201 Grm. CO_2, entsprechend 0,0548 Grm. C oder 28,54 % C,
0,0225 Grm. H_2O, „ 0,0025 Grm. H oder 1,30 % H.

Digitized by Google

Die Chlor- und Schwefelbestimmung wurde nach der Methode von Carius im Einschmelzrohr ausgeführt.

0,183 Grm. Substanz lieferten
0,2075 Grm. AgCl, entsprechend 0,0513 Grm. Cl oder 28,03 % Cl.

0,3415 Grm. Substanz gaben
0,317 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0435 Grm. S oder 12,74 % S.

Diesen Zahlen entspricht die empirische Formel:

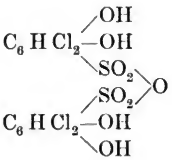
$$C_{12}H_6Cl_4S_2O_9.$$

Da die entweichenden Gase nur aus Chlorwasserstoff bestanden, in dem Waschwasser nur Schwefelsäure nachzuweisen war, so hatte die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung stattgefunden:

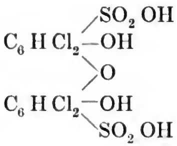
$$2\,C_6H_4Cl_2O_2 + 3\,SO_2{}^{OH}_{Cl} = C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 + SO_4H_2 + 3\,HCl.$$

Aus der empirischen Formel lassen sich, wenn man von der Substitution der Hydroxylwasserstoffatome abstrahirt, nur zwei rationelle Formeln entwickeln, nämlich:

I.



II.



Nach der ersten Formel wäre der Körper das Anhydrid einer Dichlorresorcinsulfosäure, nach der zweiten eine freie, aus zwei unter Wasseraustritt combinirten Dichlorrésorcincomplexen gebildete Sulfosäure.

Für die erste Formel spricht schon die Entstehung und die Unlöslichkeit des Körpers in Wasser, besonders aber das Verhalten gegen Alkalien. Wäre die Substanz nach der zweiten Formel zusammengesetzt, so müsste sie beim Ansäuern der alkalischen Lösung unverändert wieder ausfallen, da von einer Trennung der beiden Resorcinmoleküle und nachheriger Bildung einer löslichen Säure

Digitized by Google

von der Formel $C_6HCl_2(OH)_2SO_2OH$ abgesehen werden müsste.

Die Reaction geht demnach wahrscheinlich in folgender Weise vor sich. Zunächst treten je zwei Moleküle Sulfuryloxychlorid und Dichlorresorcin in Wechselwirkung, und bilden 2 Moleküle Dichlorresorcinsulfosäure, auf welche sofort ein weiteres Molekül Sulfuryloxychlorid einwirkt und die Wasserabspaltung bewirkt. Der chemische Vorgang wäre also folgender:

$$2\,C_6H_2Cl_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,SO_2(OH)Cl = 2\,C_6HCl_2\begin{matrix}OH\\OH\\SO_2OH\end{matrix} + 2\,HCl.$$

$$2\,C_6HCl_2\begin{matrix}OH\\OH\\SO_2OH\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = (C_6HCl_2(OH)_2SO_2)_2O$$
$$+ 4\,SO_4H_2 + HCl.$$

Zur Darstellung der freien Säure wurde der Körper in kohlensaurem Kali gelöst, hierauf Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt und die Lösung auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne eingedampft. Aus dem Rückstand wurde die freie Sulfosäure durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei gab folgende Zahlen:

0,204 Grm. Substanz lieferten
0,2065 Grm. CO_2, entsprechend 0,05632 Grm. C oder 27,61 % C,
0,032 Grm. H_2O, „ 0,00356 Grm. H oder 1,745 % H.

Die Formel $C_6HCl_2\begin{matrix}OH\\OH\\SO_2OH\end{matrix}$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	27,80	27,61
H	1,55	1,745

Die Dichlorresorcinsulfosäure stellt ein weisses Pulver dar, welches in Wasser und Alkohol löslich ist und mit Sulfuryloxychlorid wieder in das Anhydrid und Wasser zerfällt. Salze erhielt ich aus dem Anhydrid direct auf

Digitized by Google

folgenden Wegen. Einmal trug ich dasselbe bis zur neutralen Reaction in kohlensaures Kali ein und fällte mit Chlorbarium; das andere Mal kochte ich das Anhydrid mit Barytwasser.

Die nach diesen beiden Methoden gewonnenen, in Wasser vollständig unlöslichen Barytsalze, welche ein sandiges Pulver bildeten, erwiesen sich als identisch.

Eine Barytbestimmung gab folgenden Werth:

0,1575 Grm. Substanz gaben 0,057 Grm. $Ba SO_4$, entsprechend 0,03357 Grm. Ba oder 21,31 % Ba.

Die Formel $[C_6 H Cl_2 (OH)_2 SO_2 O]_2 Ba$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	20,98	21,31

Dass sich bei den beschriebenen Sulfoverbindungen die Gruppe $SO_2 OH$ in der That im Benzolkern befindet und nicht etwa das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe vertritt, zeigte die Schmelze des Anhydrids wie die des Barytsalzes mit Kali, welche beim Ansäuern mit Salzsäure stark schweflige Säure entwickelte. Hätte sich der Sulfonrest in der Hydroxylgruppe befunden, so würde hier jedenfalls Schwefelsäure resultiren.

c) Verhalten gegen Benzoylchlorid.

Behandelt man Dichlorresorcin in derselben Weise mit Benzoylchlorid, wie das Monochlorresorcin, so erhält man nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol einen schönen weissen Körper.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1915 Grm. Substanz lieferten 0,1435 Grm. AgCl, entsprechend 0,03549 Grm. Cl oder 18,53 % Cl.

Die Formel $(C_6 H_5 COO)_2 C_6 H_2 Cl_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	18,35	18,53

Es war also hier analog der früher erwähnten Verbindung nur Dichlorresorcindibenzoat entstanden.

$$C_6H_2Cl_2(OH)_2 + 2\,C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5COO \\ C_6H_5COO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_2Cl_2 + 2\,HCl.$$

Dasselbe löste sich schwer in Aether und kaltem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisirte es in mikroskopisch kleinen Prismen, die farrenkrautartig zusammengefügt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 127°.

III. Darstellung von Trichlorresorcin.

Der Versuch, ein anderes mehrgechlortes Resorcin auf dieselbe Weise darzustellen, wie das Mono- und Dichlorresorcin, blieb ohne Erfolg. Erwärmt man Dichlorresorcin im offnen Gefäss mit vielem Sulfurylchlorid, so bilden sich nur ganz geringe Mengen von Trichlorresorcin, und das Sulfurylchlorid verdampft unzersetzt.

Als die bequemste Methode zur Darstellung des Trichlorresorcins erwies sich folgende.

Eine Quantität (20 Grm.) Resorcin wurde in eine am Rückflusskühler befindliche Retorte gebracht und Sulfurylchlorid langsam eingetragen. Nach Beendigung der heftigen Reaction, also nach Bildung des Dichlorresorcins, wurde noch so viel Sulfurylchlorid zugegeben, dass die Menge desselben ungefähr das Sechsfache des angewandten Resorcins betrug, und im Wasserbade erwärmt. Nach circa 3 Stunden war die Umsetzung vollzogen, welche sich dadurch kund gab, dass eine herausgenommene Probe, in wenig kaltes Wasser gebracht, sofort erstarrte und ungelöst blieb. Nachdem der Kühler umgedreht und das unzersetzte Sulfurylchlorid abdestillirt war, wurde das noch warme Rohprodukt aus der Retorte entfernt und zur Befreiung von etwa vorhandenem Sulfurylchlorid in ein über Kalihydrat befindliches Vacuum gestellt. Nach eintägigem Stehen öffnete ich das Gefäss und löste die gelb gefärbte Reactionsmasse in heissem Wasser. Durch Filtration von einer sich hierbei ausscheidenden harzigen Substanz getrennt, schied die roth gefärbte Lösung beim Erkalten kleine feine Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle eine

Digitized by Google

vollständig weisse Farbe annahmen. Vollkommene Entfärbung der Lösung ist nur schwierig zu erreichen; es gelingt nur durch oft wiederholtes Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle.

Der nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Körper gab bei der quantitativen Untersuchung Zahlen, welche denselben als das vermuthete Trichlorresorcin erkennen liessen.

0,2445 Grm. Substanz gaben
0,300 Grm. CO_2, entsprechend 0,081812 Grm. C oder 33,46 % C,
0,035 Grm. H_2O, „ 0,0039 Grm. H oder 1,595 % H.

0,17925 Grm. Substanz gaben
0,224 Grm. CO_2, entsprechend 0,06109 Grm. C oder 34,08 % C,
0,028 Grm. H_2O, „ 0,00311 Grm. H oder 1,735 % H.

0,32075 Grm. Substanz lieferten
0,644 Grm. AgCl, entsprechend 0,15926 Grm. Cl oder 49,65 % Cl.

Die Formel $C_6H_3Cl_3O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_6	33,72	33,46	34,08
H_3	1,41	1,595	1,735
Cl_3	49,88	49,65	—

Die Reaction war also nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_4(OH)_2 + 3\,SO_2Cl_2 = C_6HCl_3(OH)_2 + 3\,SO_2 + 3\,HCl.$$

Die Quantität des auf die beschriebene Weise erhaltenen Trichlorresorcins war indessen nur gering und betrug ungefähr 30 % der theoretischen Ausbeute.

Das Trichlorresorcin bildet weisse, feine, seideglänzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Es ähnelt in Beziehung auf Gestalt und Löslichkeit dem Monochlordibrom- und dem Dichlormonobromresorcin ausserordentlich, zersetzt sich wie diese beim Eindampfen der wässrigen Lösung unter Bildung einer harzigen Substanz, und sublimirt unter bedeutender Zersetzung. Der Schmelzpunkt des weissen krystallisirten Trichlorresorcins liegt bei 83°, der des sublimirten und stets gelb gefärbten bei 72°. Die Verschiedenheit der gefundenen

Digitized by Google

Schmelzpunkte beruht jedenfalls auf einer geringen Verunreinigung, die jedoch durch die Analyse nicht nachweisbar war.

Ferner gelang es mir, ein Trichlorresorcin auch ohne Hülfe von Sulfurylchlorid darzustellen und zwar durch directe Einwirkung von Chlor.

Schon Stenhouse versuchte, wie oben angegeben, gechlorte Resorcine mit Chlorhydrat zu erhalten, jedoch ohne Erfolg; wahrscheinlich arbeitete er mit sehr geringen Mengen des damals sehr schwer zu erhaltenden Resorcins, und konnte die Versuche nur im Kleinen anstellen.

Da das von mir mittelst Sulfurylchlorid erhaltene dreifach gechlorte Resorcin, sowie alle die bekannten Trihalogenresorcine sich durch gutes Krystallisiren auszeichneten, so hoffte ich auch durch directes Behandeln von Resorcin mit Chlor ein dreifach gechlortes Resorcin zu erzielen.

In eine Lösung von 20 Grm. Resorcin in ca. 80 Cubikcentimeter Wasser leitete ich zu diesem Zwecke einen mässigen Chlorstrom. Die gut zu kühlende Lösung erwärmt sich unter Ausstossen von Salzsäure und setzt schnell eine ölige, harzige Substanz ab. Die über derselben stehende Flüssigkeit färbt sich zuerst roth, später gelb, bis sie zuletzt fast farblos wird. Wenn die rothe Farbe fast verschwunden und beinahe in's Gelbe übergegangen ist, ist der günstigste Zeitpunkt zum Unterbrechen des Chlorstroms gekommen. Leitet man kürzere Zeit ein, so erhält man nur geringe Mengen von Trichlorresorcin und schwierig rein, bei allzu langem Einleiten hingegen wird das bereits gebildete fast vollkommen wieder zerstört.

Das Reactionsprodukt erwärmt man auf 60—70° und giesst die über den harzigen Massen stehende klare Flüssigkeit vorsichtig ab. Beim Erkalten scheiden sich die weissen Nadeln des Trichlorresorcins aus. Auch der ölige Rückstand enthält noch geringe Mengen, die demselben jedoch nur schwierig zu entziehen sind.

Dass das erhaltene Produkt auch wirklich ein Trichlorresorcin war, bewies die quantitative Analyse:

Digitized by Google

0,17175 Grm. Substanz gaben
0,211 Grm. CO_2, entsprechend 0,0575 Grm. C oder 33,48 % C,
0,025 Grm. H_2O, „ 0,00278 Grm. H oder 1,62 % H.

Das auf die eben angegebene Art dargestellte Trichlorresorcin zeigte in Beziehung auf Krystallisationsvermögen dieselben Eigenschaften, wie das oben erwähnte mittelst Sulfurylchlorid erhaltene. Eine Verschiedenheit zeigten jedoch die Schmelzpunkte; während das durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Resorcin gewonnene und durch Umkrystallisiren gereinigte Trichlorresorcin bei 83° schmolz, schmolz das durch directe Chlorirung erhaltene bei 73°, also 10° niedriger und fast bei derselben Temperatur, wie das aus Sulfurylchlorid und Resorcin gewonnene sublimirte Produkt.

Da die nach beiden Methoden erhaltenen Trichlorresorcine, wie schon oben erwähnt, sich ausserordentlich ähnlich sind und bei nachfolgenden Reactionen sich ganz gleich verhalten, so glaube ich nicht, dass hier zwei verschiedene und isomere Verbindungen vorliegen, sondern dass dieselben durch geringe Beimengungen einer fremden Substanz verunreinigt sind, welche die Verschiedenheit des Schmelzpunktes bedingen.

Reactionen:

Gegen Salpetersäure, Kali, Ammoniak und Silberlösung verhält sich das Trichlorresorcin wie die früher erwähnten chlorsubstituirten Resorcine.

Lakmuspapier wird davon schwach geröthet.

Mit Eisenchlorid giebt die warme, nicht zu verdünnte wässrige Lösung eine tief weinrothe Färbung.

Schwefelsäure löst das Trichlorresorcin in der Wärme, scheidet es aber beim Erkalten wieder aus.

Die früher erwähnten Verbindungen, Monochlor- und Dichlorresorcin, nehmen mit Leichtigkeit Brom auf, dreifach substituirte Resorcine bildend. Dasselbe Verhalten zeigen sie gegen Chlor und geben ebenso wie Resorcin mit Chlor Trichlorresorcin. Ein hiervon verschiedenes

Digitized by Google

Verhalten zeigt das dreifach gechlorte Resorcin. Es bleibt bei Gegenwart von Chlor und Brom unverändert; selbst mit Brom im zugeschmolzenen Rohre erhitztes Trichlorresorcin widerstand der Einwirkung.

Ein Versuch, ein weiteres gechlortes Resorcin mittelst Erhitzen von Trichlorresorcin mit Sulfurylchlorid auf 100° im Einschmelzrohr zu erhalten, blieb ohne Erfolg. Eine Veränderung fand indessen bei 150°—160° statt; beim Oeffnen der Röhre entwichen bedeutende Mengen schwefliger Säure und Chlorwasserstoff, welche sich durch den Geruch zu erkennen gaben. Der Röhreninhalt wurde in eine Retorte gebracht und das überschüssige Sulfurylchlorid aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand, nach dem Erkalten ein breiartiges Krystallgemenge bildend, wurde zum Entfernen noch anhaftender Flüssigkeit auf Bimssteinstücke gebracht, auf welchen er in schwach gelb gefärbten Kryställchen zurückblieb. Dieselben wurden auf verschiedene Art, theils mit Aether, theils mit Alkohol und Benzol behandelt. Ich erhielt eine fast weisse Masse; meine Vermuthung, dass ich es mit einem Tetrachlorresorcin zu thun hatte, wurde indessen durch die Analyse nicht bestätigt. Die erhaltenen Werthe wichen unter einander ab und schwankten von 24—26 % Kohlenstoff und 58—60 % Chlor, der Wasserstoffgehalt betrug ca. 0,8 %. Leicht möglich ist es, dass ein Tetrachlorresorcin vorgelegen hat, verunreinigt durch fremde Substanzen, von denen ich es nicht zu isoliren vermochte.

Verhalten gegen Benzoylchlorid.

Benzoylchlorid wirkt nur in der Wärme unter Entwicklung von Salzsäure auf Trichlorresorcin ein. Die auf demselben Wege wie die oben beschriebenen Bezoësäureäther erhaltene Verbindung ergab bei einer Chlorbestimmung:

0,1285 Grm. Substanz lieferten 0,130 Grm. AgCl, entsprechend 0,03215 Grm. Cl oder 25,02 % Chlor.

Digitized by Google

Es hatte sich also auch hier ein Benzoësäureäther gebildet; die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_5COO \\ C_6H_5COO \end{matrix} > C_6HCl_3$$

verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	25,27	25,02

Das Trichlorresorcinbenzoat löst sich in Aether und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopisch kleinen, weissen glänzenden Prismen, welche bei 133° schmelzen.

Fasst man die Eigenschaften der halogensubstituirten Resorcine in's Auge, so erkennt man leicht eine äusserst grosse Beständigkeit gegen Alkalien, eine grosse Unbeständigkeit gegen Oxydationsmittel. Es gelang mir ebenso wenig ein Chloratom gegen Hydroxyl, Cyan etc. auszutauschen, wie die Gruppe NO_2 neben Chlor einzuführen.

Während die halogensubstituirten Phenole schon vom zweifach substituirten an kohlensaure Salze stürmisch zersetzen, zeigen die gechlorten Resorcine analog den correspondirenden Hydrochinonverbindungen nur schwach saure Eigenschaften und röthen Lakmus kaum merklich.

Die von mir im Vorhergegangenen beschriebenen Versuche, welche allerdings zunächst eine Darstellung von Chlorsubstitutionsprodukten, andrerseits aber auch einen Beitrag zur Kenntniss des Verhaltens von Sulfurylchlorid selbst gegen phenolartige Körper liefern sollten, haben gezeigt, dass Resorcin und Sulfurylchlorid analog dem Phenol in allen Fällen in chlorsubstituirte Resorcine, schweflige Säure und Chlorwasserstoff zerfällt. Die bis jetzt bekannten Arbeiten, welche über das Verhalten von Sulfurylchlorid gegen aromatische Verbindungen Aufschluss geben und von Dubois[1]), Wenghöffer[2]) und mir ausgeführt wurden,

---

1) Chem. Jahresber. 1866, S. 283.
2) Dies. Journ. [2] **16**, 448.

Digitized by Google

berechtigen zu dem Schluss, dass Sulfurylchlorid sich gegen rein aromatische Körper wie Chlor verhält und zur Bildung von Chlorsubstitutionsprodukten Anlass giebt.

Nach den erhaltenen Resultaten schien es mir von Interesse, das Verhalten des Sulfurylchlorids auch gegen einen dem Dihydroxbenzol entsprechend zusammengesetzten Alkohol aus der Sumpfgasreihe zu studiren und zu untersuchen, ob sich auch hier das Sulfurylchlorid chlorirend verhalte, oder entsprechend jenem von Behrend[1]) näher studirten Verhalten gegen einwerthige Alkohole Produkte liefern werde, welche die Gruppe SO_2 enthalten.

Da ich den angestellten Versuch nicht ganz unerwähnt lassen möchte, so möge es mir gestattet sein, eine kurze Beschreibung desselben beizufügen.

Als zweiwerthigen Alkohol benutzte ich das Aethylenglykol, welches ich nach der von Zeller und Hüfner[2]) angegebenen Methode durch Erhitzen von Aethylenbromid mit kohlensaurem Kali darstellte.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Glykol.

Da das Aethylenglykol den gewöhnlichen einwerthigen Alkoholen jedenfalls mehr ähnlich ist, als den Oxyphenolen, so stand zu erwarten, dass das Sulfurylchlorid nach der Gleichung:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,SO_2Cl_2 = \begin{matrix}SO_2\begin{matrix}Cl\\O\end{matrix}\\SO_2\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\end{matrix}C_2H_4 + 2\,HCl$$

einwirken würde. Auch war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nur ein Molekül Sulfurylchlorid mit einem Molekül Glykol in Wechselwirkung treten und somit die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen würde:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + SO_2Cl_2 = C_2H_4\begin{matrix}O\,SO_2Cl\\OH\end{matrix} + HCl.$$

[1]) Dies. Journ. [2] **15**, 28.
[2]) Daselbst [2] **11**, 229.

Digitized by Google

Hierzu berechtigte das bei der Reaction mit Aethylenalkohol sich häufig zeigende verschiedene Verhalten der beiden Hydroxylgruppen.

Drittens konnten noch beide Hydroxylwasserstoffatome ersetzt und das Chlorid einer Oxyisäthionsäure gebildet werden:

$$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,SO_2Cl_2 = C_2H_4\begin{matrix}O\,SO_2\,Cl\\O\,SO_2\,Cl\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Da nach meiner Ansicht der erste Vorgang die grösste Wahrscheinlichkeit für sich hatte, so behandelte ich zunächst das Aethylenglykol mit Sulfurylchlorid im Verhältniss von 1 Aequivalent zu 2 Aequivalenten.

Zu dem in einem Kölbchen befindlichen Sulfurylchlorid liess ich vermittelst eines Zutropftrichters die angegebene Menge Aethylenalkohol langsam zufliessen. Die Reaction ist äusserst heftig und man thut daher gut, stark zu kühlen. Bei jedem Tropfen entwickelt sich in reichlichen Strömen Chlorwasserstoff; die Flüssigkeit färbt sich erst schwach grünlich, dann gelb. Ist alles Glykol zugetropft, so erwärmt man die in dem Kölbchen befindliche Masse auf circa 50^0 im Vacuum bis zur Entfernung der Salzsäure und etwa noch vorhandenen Sulfurylchlorids.

Das Produkt, eine bräunlich gefärbte, ölige Flüssigkeit, besitzt einen stark zu Thränen reizenden Geruch, welcher an den des Aetherschwefelsäurechlorids erinnert.

Zur Reinigung von der immer noch in geringen Mengen anhaftenden Salzsäure wurde das erhaltene Rohprodukt nach und nach in kaltes Wasser eingetragen, in welchem es als schweres Oel zu Boden sank. Das mehrmals mit Wasser abgewaschene Produkt stellte nach längerem Stehen über Phosphorsäure-Anhydrid und Kalihydrat eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar. Eine qualitative Prüfung lieferte den Nachweis von Chlor und Schwefel; die quantitative Analyse ergab folgende Zahlen:

0,242 Grm. Substanz lieferten
0,132 Grm. CO_2, entsprechend 0,036 Grm. C oder 14,88 % C,
0,064 Grm. H_2O, „ 0,071 Grm. H oder 2,94 % H.

0,317 Grm. Substanz gaben 0,465 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,06384 Grm. S oder 20,14 % S.

Digitized by Google

0,2525 Grm. Substanz gaben 0,2255 Grm. AgCl, entsprechend 0,05577 Grm. Cl oder 22,09 % Cl.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel $C_2H_5SO_5Cl$; die Reaction musste daher nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$C_2H_4{}^{OH}_{OH} + SO_2Cl_2 = C_2H_4{}^{OSO_2Cl}_{OH} + HCl.$$

Die Formel $C_2H_4{}^{OSO_2Cl}_{OH}$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_2	14,95	14,88
H_5	3,115	2,94
S	19,94	20,14
Cl	22,12	22,09

Das erhaltene Glykolschwefelsäurechlorid, welches in ganz reinem Zustande darzustellen mir nur einmal gelang, stellte ein schweres, farbloses, sich an der Luft schnell bräunendes Oel dar, welches sich nicht destilliren liess, in Aether unzersetzt löslich war und mit Wasser allmählich in Glykol, Schwefelsäure und Salzsäure zerfiel. Die später erhaltenen Produkte waren nie ganz homogen; auf dem Glykolschwefelsäurechlorid zeigten sich immer kleine Oeltröpfchen, die demselben zwar zum grössten Theil durch Schütteln mit Aether und Behandeln der ätherischen Lösung mit Wasser zu entziehen waren, nie aber ganz entfernt werden konnten. Ferner liessen diese Produkte meist neben dem stechenden einen süsslichen, an Chloroform erinnernden Geruch wahrnehmen; jedenfalls rührte derselbe von Spuren Aethylenchlorids her, welche bei der Reaction durch die Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf noch unverändertes Glykol entstanden sind. Bei längerem Stehen mit Wasser zeigte sich bei den unreinen Produkten besonders der Geruch von Aethylenchlorid, während der andere intensive senfölartige verschwand.

Fernere in verschiedenen Verhältnissen angestellte Versuche gaben kein weiteres Resultat; der grösste Theil der Reactionsprodukte war immer das Glykolschwefelsäurechlorid.

Digitized by Google

Wie schon erwähnt, kann man das Glykolschwefelsäurechlorid mit kaltem Wasser behandeln, ohne dass eine erhebliche Zersetzung eintritt. Bringt man es indessen längere Zeit mit warmem Wasser zusammen, so löst es sich allmählich zu einer stark sauren Flüssigkeit auf. Dieselbe wurde mit kohlensaurem Kali genau neutralisirt, eingedampft und mit absolutem Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung zeigte jedoch die Abwesenheit eines organischen Salzes und enthielt nur geringe Mengen Chlorkalium neben Glykol.

Ich versuchte hierauf, durch Behandeln von Glykolschwefelsäurechlorid mit warmer kohlensaurer Kalilösung ein Salz zu erhalten. Unter Aufbrausen von Kohlensäure bildete sich bald eine farblose Lösung, welche genau neutralisirt wurde entweder durch Zusatz von Salzsäure oder weiterem kohlensaurem Kali. Bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade wurde die Lösung bald sauer, was nur eine weitergehende Zersetzung verursachen konnte, und neues kohlensaures Kali wurde zugesetzt. Die bis fast zur Trockne eingedampfte Salzlösung wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen, der unlösliche Rückstand bestand aus einem Gemenge von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung schied sich in geringer Menge eine weisse breiartige Masse aus. Dieselbe war auch nach wiederholtem Umkrystallisiren von einer klebrigen Beschaffenheit, welche sie auch bei langem Stehen im Vacuum über Phosphorsäure-Anhydrid nicht verlor.

Die Verbrennung und die Kalibestimmung der erhaltenen äusserst hygroskopischen Substanz lieferte folgende Werthe:

0,1735 Grm. Substanz gaben 0,082 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,03681 Grm. K oder 21,22 % K.

0,200 Grm. Substanz gaben
0,108 Grm. CO_2, entsprechend 0,02946 Grm. C oder 14,73 % C,
0,0555 Grm. H_2O, „ 0,006167 Grm. H oder 3,08 % H.

Die Formel $C_2H_4{}^{OH}_{O\,SO_2\,OK}$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C_2	13,33	14,73
H_5	2,78	3,08
K	21,71	21,22

Der zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und der so niedrige Kaligehalt rühren jedenfalls von der klebrigen, die Substanz immer feucht erscheinen lassenden Beschaffenheit her, welche wahrscheinlich durch geringe Beimengungen von Glykol bedingt ist.

Die Ergebnisse der letzterwähnten Versuche bestätigen die früher ausgesprochene Vermuthung, dass eine Analogie zwischen Glykol und Resorcin bezüglich ihres Verhaltens gegen Sulfurylchlorid nicht Statt haben, zeigen aber auch, dass Aethylalkohol und Aethylenalkohol, wennschon in beschränktem Sinne, correspondirende Produkte liefern.

Leipzig, physikalisch-chemisches Laboratorium.

Zur Kennzeichnung der modernen Chemie;

von

H. Kolbe.

„Mit meinem Assistenten war es nicht mehr auszuhalten; ich habe ihm aufgesagt, was bei mir noch nicht vorgekommen ist. Es wäre mir lieb, für die Stelle einen von Deinen Leuten zu bekommen, vorzugsweise einen Pharmaceuten, der an Ordnung und Reinlichkeit gewöhnt ist und Pflichtgefühl hat. An dem jetzigen ist mir so recht auffällig die mangelhafte Bildung der Meisten, die Chemie studiren, klar geworden. Diese Leute verstehen ganz gut, eine organische Analyse zu machen, sonst aber verstehen sie nichts von der praktischen Chemie. In der Kunst, Präparate darzustellen, sind sie in der Regel ganz ungeübt, sie haben keine Freude daran, sie halten es für Zeitverlust, da man jetzt alle Sachen in den chemischen Fabriken kaufen kann. Das chemische Studium wird in den modernen Laboratorien immer einseitiger und die Leute für die Praxis immer unbrauch-

barer. An Chemikern, die eine gute Mineral-Analyse machen können, ist ein solcher Mangel, dass ich mich bis jetzt vergeblich nach Einem umgesehen habe, den ich für eine englische Bergwerksgesellschaft mit 200 £ Gehalt empfehlen könnte."

Unter Hinweisung auf meine Urtheile über die Verirrungen der modernen Chemie, welche ich in diesem Journal Bd. **8**, S. 417; **10**, 449; **12**, 426; **13**, 315; **14**, 268; **15**, 473; **16**, 467; **17**, 153 ff. ausgesprochen hatte, bemerke ich, dass vorstehender Brief nicht von mir, auch nicht in neuerer Zeit geschrieben ist. Der Schreiber desselben ist Liebig, der Adressat Wöhler, die Zeit seiner Abfassung das Jahr 1867.

Dieser interessante und für Liebig's Beurtheilung der modernen Chemie werthvolle Brief findet sich, nebst Auszügen aus anderen Briefen von Liebig an Wöhler, in dem eben erschienenen Maiheft der deutschen Revue von Richard Fleischer abgedruckt, und ist aus München vom 11. Februar 1867 datirt.

Leipzig, 31. Mai 1878.

Ist anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure der Gesundheit nachtheilig?

Im Jahresberichte über die Leistungen der chemischen Technologie von Rudolf von Wagner für 1877 sind S. 451 aus dem Handelsberichte von Gehe über die merkantilen Verhältnisse der Salicylsäure einige Notizen mitgetheilt, deren eine lautet: „Es scheint überdies der Gewinn" — durch Conservirung des Bieres mittelst Salicylsäure — „nicht allein auf Seite der Brauer und Händler, sondern auch auf der des Publikums zu sein, denn das kleine Quantum Salicylsäure ist dem Organismus und selbst dem schwächsten, sicherlich zuträglicher, als die durch die saure Gährung des Bieres erzeugten Umsetzungs-

produkte, deren Vorhandensein mit dem vulgären terminus technicus: Stich bezeichnet wird."

Hierzu macht die Redaction des Jahresberichts folgende Bemerkung (Note S. 451): „Mit dieser Meinung dürften nun freilich viele unserer Leser nicht einverstanden sein; dass die Salicylsäure dem Organismus gegenüber sich so ganz indifferent verhalte, wird neuerdings von einigen unserer Kliniker stark in Zweifel gezogen."

Ich nehme von jenen Aeusserungen Veranlassung, meine Ansicht und meine eigenen Erfahrungen über die Frage, ob anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure für die Gesundheit nachtheilige Wirkungen habe, hier kurz mitzutheilen.

Gewiss sind die Kliniker, welche häufig wahrzunehmen Gelegenheit haben, dass Salicylsäure, dem Patienten in grösseren Dosen verabreicht, Ohrensausen und andere Unbequemlichkeiten verursacht, zu der Vorstellung berechtigt, dass auch anhaltender Genuss kleiner Mengen Salicylsäure für die Gesundheit nachtheilige Folgen haben könne.

Es ist dies eine von den Fragen, über welche endgültig nur das Experiment entscheidet. Ein solches habe ich mit mir selbst gemacht.

Seit September v. J. trinke ich täglich Salicylsäure in wässriger Lösung, welche auf 1 Liter Wasser 1 Grm. Salicylsäure enthält. Anfangs habe ich mir diese Lösung selbst bereitet, in neuerer Zeit lasse ich mir dieselbe in einer Mineralwasserfabrik mit Kohlensäure imprägniren, und ein Salicyl-Kohlensäurewasser darstellen, welches 1 Grm. Salicylsäure auf $^1/_2$ Liter Wasser enthält, und welches vor dem Trinken mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wird. Die Kohlensäure verdeckt den Geschmack der Salicylsäure vollständig.

Von dieser $^1/_{10}$procentigen Lösung trinke ich täglich (d. h. binnen 24 Stunden) regelmässig $^3/_4$ bis 1 Liter; ich habe auf diese Weise seit September schon über 200 Grm.

Digitized by Google

Salicylsäure consumirt. Ausserdem ist alles Bier und fast aller Wein, den ich seit zwei Jahren trinke, salicylirt. Das von der Leipziger Vereins-Bierbrauerei bezogene vortreffliche Bier versetze ich auf dem Fass regelmässig mit 20 Grm. Salicylsäure pro Hektoliter, den Wein ebenso mit 10 Grm. Salicylsäure pro Hektoliter.

Auf diese Weise habe ich mit Wasser, Wein und Bier jetzt 9 Monate hindurch im Minimum täglich 1 Gramm Salicylsäure genossen.

Mein Gesundheitszustand ist vortrefflich, ich fühle mich wohler und kräftiger denn je, und bin von dem Leiden, welches mich zum Gebrauch der Salicyl-Wasserkur veranlasste, — beim kleinsten Diätfehler Magenbeschwerden und in Folge davon Blasen im Munde und auf der Zunge, die mir häufig das Sprechen erschwerten — vollkommen befreit. Während der $^3/_4$ Jahre, wo ich jene Salicylwasserkur gebrauche, ist dieses Uebel nicht ein Mal, selbst nicht nach starken Diätfehlern, wiedergekehrt. — Der Genuss des Salicylwassers ist mir unentbehrlich geworden.

Es scheint sich damit ähnlich zu verhalten, wie mit dem Genuss spirituöser Getränke. Eine halbe Flasche Rum werden Wenige vertragen können, es wird aber nur Wenige geben, welche ohne Nachtheil für ihre Gesundheit nicht eine Flasche Wein oder Bier und mehr täglich consumiren dürfen.

Dabei sei zur Beruhigung starker Biertrinker bemerkt, dass, wer pro Tag fünf Liter Bier und damit bei einem Gehalt desselben an $^2/_{10}$ Procent Salicylsäure ein Gramm Salicylsäure consumirt, in Wirklichkeit vielleicht nur den dritten Theil davon im ungebundenen Zustande geniesst, weil bei Weitem die grösste Menge derselben von den phosphorsauren Alkalien im Biere gebunden wird.

Es ist beobachtet worden, dass nach dem Genuss grosser Dosen Salicylsäure, welche den an Gelenkrheumatismus Erkrankten verordnet werden, der Harn Eiweiss enthält. Mein Arzt, Hr. Dr. Bahrdt in Leipzig, wünschte zu

Digitized by Google

wissen, ob auch nach anhaltendem Genuss von täglich 1 Grm. Salicylsäure Eiweiss secernirt werde, und empfahl mir deshalb, meinen Harn von Zeit zu Zeit zu untersuchen. Ich habe diese Prüfung häufig vorgenommen, aber niemals die geringste Menge Eiweiss darin nachweisen können.

Derselbe ist dabei stets klar, und enthält selbstverständlich mit Eisenchlorid leicht nachweisbare Mengen Salicylsäure.[1]) Auf Zusatz weniger Tropfen von Eisenchlorid entsteht immer erst eine weisse Fällung von phosphorsaurem Eisenoxyd, mehr Eisenchlorid bewirkt sodann die bekannte violette Färbung.

Leipzig, 31. Mai 1878. H. Kolbe.

Bildung von sulfopropionsaurem Natron;

von

M. A. Dupré.

(Auszug aus Bull. Soc. Chim. Bd. 29, No. 7, S. 303.)

Es ist zu erwarten, dass aus den Fettsäuren diesen analoge Verbindungen abgeleitet werden können, welche statt eines oder beider Sauerstoffatome Schwefel enthalten. Von solchen Körpern sind bislang nur die sogen. Thiosäuren, wie Thiacetsäure, CH_3COSH, Thiopropionsäure, C_2H_5COSH, etc. dargestellt. Isomere Verbindungen, welche Schwefel an Stelle des Sauerstoffs vom Carbonyl, CO, enthalten, sind noch unbekannt. — Dupré hat das Natronsalz der von ihm Sulfopropionsäure genannten Säure, $C_2H_5CS(OH)$, dadurch gewonnen, dass er Cyanäthyl (Propionitril) mit einer alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat in einem Strome von Schwefelwasserstoff erhitzte. Man sollte denken, dass analog

---

[1]) Hierzu sei noch bemerkt, dass von kleinen Nierensteinen, welche sonst häufig und nicht ohne Beschwerde mit dem Harn abgingen, in den neun Monaten, wo ich in angegebener Weise regelmässig das Salicylwasser trinke, sich nichts mehr gezeigt hat, und dass dadurch die vom Arzte mir verordnet gewesene Karlsbader Kur unnöthig geworden ist.

Digitized by Google

der Bildung von propionsaurem Natron aus Propionitril und Natron, in obigem Falle unter Entwicklung von Ammoniak das Natronsalz einer vollkommen geschwefelten Propionsäure entstehen würde, im Sinne folgender Gleichung: $C_2H_5CN + NaSH + H_2S = C_2H_5CSSNa + NH_3$. Der Versuch hat ergeben, dass die geringe Menge Wasser, welche in einer alkoholischen Natriumsulfhydratlösung enthalten ist, die Bildung von sulfopropionsaurem Natron bewirkt, auch wenn überschüssiger Schwefelwasserstoff zugegen ist:

$$C_2H_5CN + NaSH + H_2O = NH_3 + C_2H_5CSONa.$$

Diese Reaction wird derart ausgeführt, dass Cyanäthyl mit überschüssigem alkoholischem Natriumsulfhydrat unter Einleiten von Schwefelwasserstoff am Rückflusskühler 5 bis 6 Tage lang im Wasserbade erwärmt wird, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hat. Sodann destillirt man $^2/_3$ des Alkohols ab; mit diesem geht etwas unangegriffenes Cyanäthyl und Schwefelammonium über. Der flüssige Rückstand scheidet sich in zwei Schichten, deren untere beim Abkühlen zu einer Krystallmasse von sulfopropionsaurem Natron erstarrt. Dasselbe wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt; es enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches erst nach mehrtägigem Liegen im Vacuum über Schwefelsäure abgegeben wird.

Das sulfopropionsaure Natron, C_2H_5CSONa, löst sich sehr leicht in Wasser; diese Lösung wird durch manche Metallsalze gefällt, durch salpetersaures Silber entsteht ein weisslich-gelber, schnell sich zersetzender Niederschlag; durch essigsaures Blei eine weisse, ziemlich beständige Fällung von sulfopropionsaurem Blei, $(C_2H_5CS)_2O_2Pb$, welches sich dadurch von dem isomeren thiopropionsaurem Blei, $(C_2H_5CO)_2S_2Pb$, wesentlich unterscheidet, dass dieses unter Bildung von Schwefelblei rasch zersetzt wird. Quecksilberchlorid erzeugt mit der Lösung des sulfopropionsauren Natrons eine gelblichweisse, schwer lösliche Fällung, Chlorbarium einen

weissen, in Wasser ziemlich löslichen, krystallinischen Niederschlag.

Der Versuch, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf trocknes sulfopropionsaures Natron das Sulfopropionylchlorid, C_2H_5CSCl, im Sinne der Gleichung: $3C_2H_5CSONa + POCl_3 = 3C_2H_5CSCl + POO_3Na_3$ zu gewinnen, hat zu unbestimmte Resultate ergeben, um daraus einen Rückschluss auf die wahre Constitution der Sulfopropionsäure zu machen.

Dupré giebt schliesslich an, er habe durch Behandlung von Cyanmethyl (Acetonitril) mit Natriumsulfhydrat das „sulfacetsaure Natron“, CH_3CSONa, dargestellt. Eine nähere Beschreibung desselben fehlt.

Zersetzung des Aethylalkohols durch erhitztes Chlorzink;

von

Greene.

(Ausz. aus Compt. rend. **86**, 1140.)

Lässt man Alkohol auf stark erhitztes Chlorzink tropfen, so entweichen ausser Gasen die Dämpfe leicht flüchtiger Flüssigkeiten; es ist bemerkenswerth, dass sich darunter reichliche Mengen Aldehyd befinden. Die Gase bestehen wesentlich aus Aethylen und Wasserstoff, enthalten auch wenig Salzsäure, welche auf den Aldehyd polymerisirend wirkt. Dieselbe rührt von einer partiellen Zersetzung des Chlorzinks durch das bei der Reaction entstehende Wasser her. Nach der Natur und dem Mengenverhältniss der bei der Zersetzung des Alkohols durch Chlorzink gebildeten Produkte kann man den Process durch folgende zwei Gleichungen interpretiren:

$$\text{I.}\quad C_2H_5OH = CH_3COH + H_2.$$
$$\text{II.}\quad C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O.$$

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern;

von

Wilhelm Borchers.

Trotz der vielen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure hat es immer noch an einem einfachen Verfahren gefehlt, in kohlensäurehaltigen Wässern die freie[1]) und die gebundene Kohlensäure einzeln nach einander direct zu bestimmen. Pettenkofer[2]) giebt uns eine Methode an zur Bestimmung der freien Kohlensäure in Trink- und Mineralwässern. Nach der Fresenius'schen Methode[3]) erhalten wir die Gesammt-Kohlensäure, und zwar mit grosser Schärfe, können jedoch die Menge der gebundenen und freien erst nach einer vollständigen Analyse des Wassers feststellen.

Vor einiger Zeit gab Classen[4]) einen einfachen, praktischen Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat an, welcher in Fig. 1 abgebildet ist. Derselbe beruht auf dem gleichen Principe, wie der zuerst von Kolbe angegebene und dann von Fresenius[5]) modificirte Apparat, indem nur die Condensationsvorrichtung für die Wasser- und Salzsäuredämpfe eine andere geworden ist. Statt der mit Chlorcalcium und Kupfervitriolbimstein gefüllten Röhren wendet er einen Kühler und eine mit Glasperlen und etwas concentrirter Schwefelsäure gefüllte U-förmige Röhre an. Ersterer besteht aus einem Rohr von 2,7—3 Centim. Durchmesser, an dessen oberem Ende ein Röhrchen von 1,5 Cm. und an dessen unterem Ende ein solches von 6—7 Mm. Durch-

[1]) Unter freier Kohlensäure ist hier stets die ungebundene und sog. halbgebundene verstanden, also alle Kohlensäure, welche nicht an Basen zu einfach-kohlensauren Salzen gebunden ist.

[2]) Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wissensch. 1860, S. 289.

[3]) Fresenius, quant. Anal. VI. Aufl., I. Bd., S. 436.

[4]) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. XV, 288 u. Taf. V, Fig. 2.

[5]) Fresenius, quant. Anal. VI. Aufl., I. Bd., S. 449.

Digitized by Google

messer angeschmolzen ist. Dieses wird von einer weiteren Glasröhre von 23 Cm. Höhe und 4,5 Cm. Durchmesser umgeben. Hat der Gasstrom diesen Kühler passirt, so ist er schon vollständig frei von Salzsäure, und tritt nun durch einen Gummischlauch in die schon vorher erwähnte,

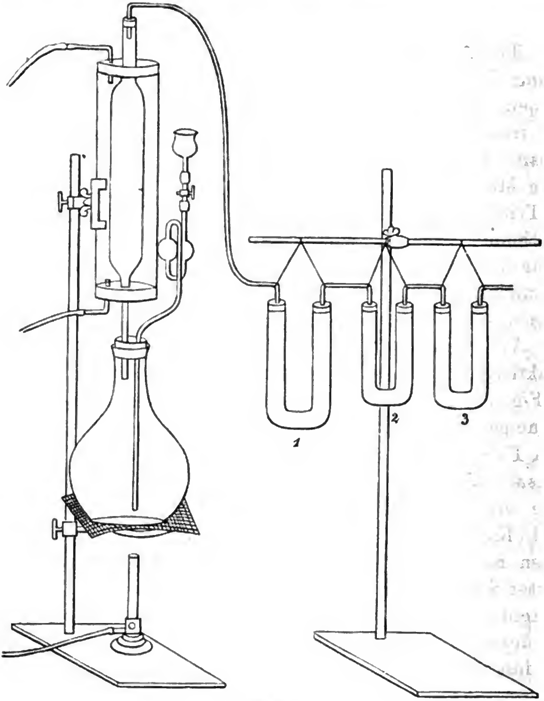


Fig. 1.

Glasperlen und concentrirte Schwefelsäure enthaltende Röhre. Von hier aus geht er direct in die zur Absorption dienenden zwei U-förmigen Natronkalkröhren.

Der Anregung meines Lehrers, Hrn. Prof. v. Gorup-Besanez Folge leistend, unternahm ich die nachstehenden

Digitized by Google

Versuche, mit Hilfe des eben beschriebenen Apparates die Kohlensäure, sowohl die freie, als auch die gebundene, in natürlichen Mineralwässern, welche keinen Schwefelwasserstoff enthalten, zu bestimmen. Das Material (Selters, Emser Krähnchen, Karlsbader Schlossbrunnen und Marienbader Kreuzbrunnen) bezog ich aus einem hiesigen Droguerie-Geschäft und es ist klar, dass ich mit Wasser, welches jedenfalls nicht mit der zum Zwecke einer Analyse nöthigen Sorgfalt und höchst wahrscheinlich auch nicht einmal zu derselben Zeit in die einzelnen Flaschen eingefüllt wurde, in Bezug auf den wirklichen Kohlensäuregehalt nur annähernde Resultate bekommen konnte. Die Hauptsache konnte hierbei nur die sein, eine Uebereinstimmung der nach beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen unter einander nachzuweisen.

In der Zusammensetzung des Apparates, wie sie Classen gegeben hat, habe ich nun gleich zu Anfang sowohl, als auch beim weiteren Verlaufe der Arbeiten einige, an dem Principe jedoch nicht rüttelnde Abänderungen treffen müssen, wie sie mir gerade nöthig und bequem erschienen. Ich will jetzt nur derjenigen Erwähnung thun, die ich gleich von vornherein einführte, der anderen erst dann, wenn ich auf die Mängel zu sprechen komme, denen sie abgeholfen haben.

Um das Trichterrohr, ausser zum Einfliessenlassen von Salzsäure, auch als Einleitungsrohr kohlensäurefreier Luft benutzen zu können, musste der Trichter an demselben zum Abnehmen eingerichtet sein. Es wurde dieser daher von dem Rohre abgeschnitten und mittelst eines Gummischlauches wieder damit verbunden. Den etwaigen Verschluss bewirkte ein Quetschhahn.

Hat man viele Kohlensäurebestimmungen auszuführen, und namentlich solche in kohlensäurereichen Mineralwässern, so wird man sehr bald des öfteren Füllens der Natronkalkröhren überdrüssig werden, denn, abgesehen von der Unbequemlichkeit, ist es eine ziemlich zeitraubende Arbeit. Ich schaltete daher statt der ersteren Natronkalkröhre einen Geissler'schen Kaliapparat ein, der

Digitized by Google

ausserdem, dass er sich bequemer und leichter füllen lässt, noch die Annehmlichkeit besitzt, die Schnelligkeit des Gasstromes und das Ende der Operation anzuzeigen. Wodurch letzteres geschieht, wird man bei der Beschreibung der Ausführung der Versuche sehen.

Das Natronkalkrohr habe ich auch noch etwas vor äusseren Einflüssen geschützt, nämlich durch Vorlegen eines kleinen Röhrchens, das, ebenfalls mit Natronkalk oder auch mit Kalistücken gefüllt, einen etwaigen Zutritt von Kohlensäure oder Feuchtigkeit aus der Luft während der Dauer der Operation verhindert. Selbstverständlich wird dieses nicht mit gewogen. Es ist möglich, dass diese Vorsicht eine überflüssige ist; ich will dies nicht bestreiten, da ich nicht Lust habe, auf Beweise vom Gegentheil zu warten. Jedenfalls macht diese Vorkehrung geringe Mühe. Den modificirten Apparat versinnlicht Fig. 2, S. 368.

Es kam nun vorerst darauf an, zu prüfen, ob der Apparat auch wirklich den Anforderungen genügen würde, die man an ihn stellte. Eine mit kohlensaurem Kalk unternommene Kohlensäurebestimmung fiel gut aus, trotzdem ich bei Ausführung derselben die salzsaure Lösung stark gekocht und es auch an einem gehörigen Ueberschusse von Salzsäure nicht hatte fehlen lassen. Noch folgender Versuch wurde angestellt: Salzsäure bis zu einem specifischen Gewicht von 1,06 wurde in einem Kolben, der mit dem Apparat in Verbindung stand, eine Stunde lang abwechselnd gekocht und durch dieselbe Luft geleitet, welche jedoch sorgfältig von Kohlensäure vorher befreit war. Ein besseres Zeugniss konnte demselben nicht leicht ertheilt werden, als durch das erzielte Resultat.

Gewichtsabnahme des Kaliapparates = 0,0120 Grm.
Gewichtszunahme des Natronkalkrohres = 0,0115 „

Nach so bestandener Prüfung waren alle Zweifel an seiner Tauglichkeit zu den folgenden Versuchen aus dem Wege geräumt.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung derselben übergehe, glaube ich am passendsten an dieser Stelle auf einen Umstand aufmerksam machen zu müssen, der mir erst

Digitized by Google

auffallen konnte, nachdem die Resultate einiger Kohlensäurebestimmungen vorlagen. Bei Vergleichung derselben unter einander, nämlich der nach der Fresenius'schen Methode mit denjenigen nach dieser erhaltenen, machte ich die Bemerkung, dass ich nach ersterer, wenn auch nicht gerade bedeutend, so doch etwas mehr Kohlensäure erhalten hatte, als nach dieser. Wenn Versuchsfehler vorlagen, warum erhielt ich denn nicht auch nach dieser Methode einmal etwas mehr, warum gerade nach jener? — Die zur Zersetzung des gebildeten kohlensauren Kalks verwandte Salzsäure konnte nicht Schuld sein, wie ein vorhergehender Versuch zur Genüge bewiesen hat. Es fiel daher zunächst auf den Kalk der Verdacht, dass derselbe trotz aller auf seine Reindarstellung verwandten Sorgfalt doch nicht ganz kohlensäurefrei gewesen ist. Die Bestätigung dessen lieferten denn auch bald einige kleine Proben. Zur Bindung der Kohlensäure verwandte ich Aetzkalk, den ich drei Mal im hessischen Tiegel im Windofen ausgeglüht hatte. Das für jede Bestimmung erforliche Quantum (2 Grm.) wurde vor dem Gebrauche nochmals 15 Minuten lang im Platintiegel vor dem Gebläse erhitzt und dann erst mit wenig destillirtem Wasser zu einem noch trocknen Pulver gelöscht. Der so vorbereitete Kalk wurde analysirt und es ergab sich noch ein Kohlensäuregehalt von

1) 0,89 %
2) 0,96 „ } im Durchschnitt 0,90 %,
3) 0,86 „

was auf 2 Grm. Kalk 0,0180 Grm. Kohlensäure ausmacht. Diesen Werth habe ich nun jedes Mal bei der indirecten Kohlensäure-Bestimmung, wie ich die Fresenius'sche hier nennen will, in Abzug gebracht.

Die erste zur Beantwortung vorliegende Frage war die folgende:

„Ist in Wasser enthaltene, ganz freie, also nur „mechanisch gelöste Kohlensäure durch Kochen des„selben und Hindurchleiten von kohlensäurefreier

„Luft durch dasselbe vollständig daraus zu ver-
„treiben?"

Die Antwort darauf mögen die folgenden Versuche geben:

In destillirtes Wasser von möglichst niedriger Temperatur leitete ich längere Zeit reines Kohlensäuregas ein, und bestimmte die in diesem Wasser gelöste Kohlensäure nach beiden Methoden, sowohl nach Fresenius, als auch auf folgende Weise:

Es wurde ein bestimmtes Quantum des zu untersuchenden Wassers in einen, mit dem nach den vorausgeschickten Bemerkungen abgeänderten Classen'schen Apparate in Verbindung stehenden Kolben gegeben und darin allmählich bis zum Kochen erhitzt, welches man so lange fortsetzte, bis die Kalilauge im Geissler'schen Apparate anfing zurückzusteigen. Alsdann verminderte man die Flamme unter dem Kolben etwas, so dass die Flüssigkeit nur noch ganz schwach siedete, und leitete einen langsamen kohlensäurefreien Luftstrom hindurch. Waren etwa ein bis zwei Liter hindurchgegangen, so konnte man die Operation als beendet ansehen. Die Gewichtsdifferenz der vorher und nachher gewogenen Apparate, Kaliapparat und Natronkalkrohr, gab den gesuchten Kohlensäuregehalt an. Ein nochmaliges Kochen der Flüssigkeit und ein Hindurchleiten von Luft durch dieselbe würde eine Gewichtsabnahme des ersteren und eine Gewichtszunahme des anderen Apparates zur Folge gehabt haben.

Die indirecte Methode, Bindung der Kohlensäure an Kalk und Zersetzen des gebildeten kohlensauren Kalks mit Säure ist wohl zu bekannt, als dass ich dieselbe an dieser Stelle in ihren Einzelnheiten zu beschreiben nöthig hätte, und ich gebe in Folgendem nur die Resultate der nach beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen wieder, vergleichend neben einander gestellt.

Digitized by Google

I.

a) Directe Methode.	b) Indirecte Methode.
In	In
250 Ccm. W. = 0,5015 Grm. CO_2	250 Ccm. W. = 0,4950 Grm. CO_2
1000 „ „ = 2,0060 „ „	1000 „ „ = 1,9800 „ „
= 1,016 „ „	= 1,004 „ „
bei 0⁰ und 760 Mm.	bei 0⁰ und 760 Mm.

Daraus ergiebt sich:

Gewichtsdifferenz für 1000 Cc. Wasser = 0,0260 Grm. CO_2.
Volumdifferenz „ „ „ „ = 12 Ccm. CO_2.

II.

a) Directe Methode.	b) Indirecte Methode.
In	In
300 Ccm. W. = 0,5530 Grm. CO_2	300 Ccm. W. = 0,5795 Grm. CO_2
1000 „ „ = 1,8433 „ „	1000 „ „ = 1,9316 „ „
1000 „ „ = 935 Ccm. CO_2	1000 „ „ = 979,9 Ccm. CO_2
von 0⁰ und 760 Mm. Dr.	von 0⁰ und 760 Mm. Dr.

Gewichtsdifferenz für 1000 Ccm. Wasser = 0,0883 Grm. CO_2.
Volumdifferenz „ „ „ „ = 44,9 Ccm. CO_2.

III.

a) Directe Methode.	b) Indirecte Methode.
In	I
300 Ccm. W. = 0,5670 Grm. CO_2	300 Ccm. W. = 0,5735 Grm. CO_2
1000 „ „ = 1,8900 „ „	1000 „ „ = 1,9116 „ „
1000 „ „ = 958 Ccm. CO_2	1000 „ „ = 969,7 Ccm. CO_2
von 0⁰ und 760 Mm. Dr.	von 0⁰ und 760 Mm. Dr.

Gewichtsdifferenz für 1000 Ccm. Wasser = 0,0216 Grm. CO_2.
Volumdifferenz „ „ „ „ = 11,7 Ccm. CO_2.

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass aus mit Kohlensäure gesättigtem destillirtem Wasser die Kohlensäure nach der angegebenen Methode vollständig ausgetrieben und bestimmt werden kann. Nun war aber die weitere Frage zu entscheiden, ob auch bei kohlensäure-

Digitized by Google

haltigen Mineralwässern die freie und die sogenannte halbgebundene Kohlensäure, d. h. die in Bicarbonaten enthaltene nach dieser Methode völlig ausgetrieben werden konnte. Zu diesem Zwecke stellte ich eine Reihe von Versuchen mit Selterser Wässer, Emser Krähnchen und Karlsbader Schlossbrunnen an, wobei der modificirte Classen'sche Apparat in derselben Weise zur Verwendung kam, wie bei der Bestimmung der Kohlensäure reiner kohlensaurer Wasser. Dabei kam es vor Allem darauf an, bei dem Einfliessenlassen des zu untersuchenden Mineralwassers in den Kolben jeden Verlust an Kohlensäure möglichst zu vermeiden. Dies wurde auf folgende Weise erreicht: Ein zweifach durchbohrter, auf die Mineralwasserflaschen oder Krüge gut passender Gummistopfen wurde mit zwei Glasröhren versehen, deren eine bis auf den Boden der Flaschen reichte, während die andere dicht unter dem Stopfen abgeschnitten war. Erstere Röhre war ausserhalb der Flasche unter einem spitzen, die zweite unter einem stumpfen Winkel gebogen, wie es bei den Spritzflaschen der Fall ist. Vor dem Gebrauche wurden die Mineralwasser stark abgekühlt (durch Stellen in Eis), hierauf entkorkt und sofort mit der eben beschriebenen Vorrichtung versehen, durch Umkehren der Flaschen in den Kolben übertragen, der bis zu einem am unteren Ende des Halses befindlichen Theilstriche 300 Cubikcentim. fasste und bis zu diesem Theilstriche gefüllt wurde. Beim Ausgiessen des Wassers wurde noch die Vorsicht gebraucht, die Flaschen nicht mit der warmen Hand anzufassen, sondern mit einem mit eiskaltem Wasser befeuchteten Tuche. In der That gelingt es auf diese Weise, einen Kohlensäureverlust bei nicht übermässig mit Kohlensäure gesättigten Mineralwässern auf ein Minimum zu reduciren. Der so gefüllte Kolben wurde augenblicklich mit dem Classen-schen Apparate in luftdichte Verbindung gesetzt und dann mit der Austreibung der Kohlensäure begonnen. Zunächst wurde gelinde erwärmt und erst dann stärker erhitzt, als die Kohlensäureentwicklung schwächer wurde. Sowie das Wasser in's Kochen kam, trübte es sich, und es setzten

sich die einfachen Carbonate an den Wandungen des Kolbens in Gestalt einer weissen oder auch wohl bräunlich gefärbten Kruste an. Bald darauf gelangten auch keine Blasen mehr an den Geissler'schen Apparat, das Niveau der Kalilauge zeigte ein Hin- und Herschwanken, und endlich stieg dieselbe zurück und behielt auch bei weiterem Erhitzen ihren Stand. Man durfte also annehmen, dass in diesem Zeitpunkte sämmtliche durch Kochen austreibbare Kohlensäure ausgetrieben war. Sowie das Hin- und Herschwanken der Kalilauge begann, verband ich das Trichterrohr mit dem zur Reinigung der atmosphärischen Luft bestimmten Röhrensystem, fügte am anderen Ende des Apparates einen Aspirator an, und leitete, als die Kalilauge zurückzusteigen anfing, einen mässig lebhaften Strom kohlensäurefreier Luft durch die Flüssigkeit im Kolben, bis zwei Liter derselben durchgegangen waren. Dann wurde der Apparat auseinander genommen und zu den Wägungen geschritten. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergab die Menge der ausgetriebenen freien und halbgebundenen Kohlensäure. Der Inhalt des Kolbens wurde nun so weit concentrirt, dass ein Uebersteigen der Flüssigkeit beim Versetzen mit Salzsäure nicht mehr zu befürchten stand, der Kolben sodann mit dem wieder zusammengefügten Apparate verbunden, mit Hilfe des Aspirators ein luftverdünnter Raum hergestellt und sodann durch das Trichterrohr Salzsäure in nicht zu grossem Ueberschusse hinzugefügt, um die einfachen Carbonate zu zersetzen. Sobald die frei werdende Kohlensäure nicht mehr die nöthige Spannung besass, um den Druck der Kalilauge im Geissler'schen Apparate zu überwinden, wurde bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt und dieselbe auf dieser Temperatur so lange erhalten, bis die Kalilauge anfing zurückzusteigen. Sodann wurde ein Strom von kohlensäurefreier Luft, und zwar 1 bis 2 Liter, hindurchgeleitet und damit der Versuch beendigt. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergab die Menge der innig gebundenen Kohlensäure.

Für jede der auf diese Weise ausgeführten Bestim-

mungen wurde eine Bestimmung der Gesammtkohlensäure nach der Fresenius'schen Methode vorgenommen.

Das Resultat dieser Versuche war, dass die mit dem Classen'schen Apparate vorgenommenen Kohlensäurebestimmungen zwar unter sich ganz gut stimmten, aber constant beträchtlich niedrigere Werthe gaben, als die durch die Fresenius'sche Methode gewonnenen. Es wurden bei den verschiedenen Mineralwässern nur 74 bis 88 Proc. der durch die Fresenius'sche Methode erhaltenen Gesammtkohlensäure gewonnen, und zwar betrug dieselbe mehr, als die wirklich freie, aber weniger als die sogenannte freie, d. h. die wirklich freie und die halbgebundene. Hieraus ging klar hervor, dass auf die angegebene Weise in den benutzten Mineralwässern weder die wirklich freie, noch die sogenannte freie Kohleusäure bestimmt werden konnte, sowie dass von den Bicarbonaten ein Theil seine Kohlensäure fester gebunden enthielt, wie der übrige. Diese fester gebundene Kohlensäure entwich offenbar erst während des Abdampfens der für kohlensäurefrei erachteten Flüssigkeit und musste somit verloren gehen. Von den in den untersuchten Mineralquellen enthaltenen Bicarbonaten ist aber das Natriumbicarbonat dasjenige, welches wegen seiner Menge und grösseren Beständigkeit vor allen anderen das Resultat beeinflussen musste. Es war hieran um so weniger zu zweifeln, als schon H. Rose, wie ich später fand, angab, dass die wässrige Lösung dieses Salzes bei anhaltendem Kochen von seinen 52,2 Proc. Kohlensäure zunächst nur 20,46 verliere und erst bei noch viel längerem Kochen allmählich in neutrales Salz übergehe.

Es war demnach Methode und Apparat vor allen Dingen so zu modificiren, dass das Eindampfen des Wassers nach Bestimmung der sog. freien Kohlensäure vermieden werden konnte, dann aber war das Kochen und Durchleiten von Luft viel länger fortzusetzen, als in der ersten Versuchsreihe, so lange bis die Absorptionsapparate keine Gewichtszunahme mehr ergaben. Ich benutzte daher von jetzt ab einen Erlenmeyer'schen Kolben, der im

Digitized by Google

Verhältniss zu seiner Höhe einen möglichst geringen Durchmesser der Grundfläche besass und bis zur halben Höhe eine Wassermenge von 300 Ccm. fasste. Dass der Kolben einen möglichst geringen Durchmesser im Querschnitt habe, ist daher erwünscht, dass beim Eingiessen des Wassers bis an einen bestimmten Theilstrich ein etwaiger Fehler möglichst gering werde, und dass man den Theilstrich, wenn möglich, nicht höher als in halber Höhe anbringe, ist aus dem Grunde nöthig, dass man nach Austreibung der freien Kohlensäure auch auf Zusatz von Salzsäure noch bequem die Flüssigkeit darin sieden kann.

Ausserdem schien es mir der Vorsicht halber geboten, zwischen den Kaliapparat und die mit Glasperlen und Schwefelsäure versehene Röhre ein Chlorcalciumrohr zu legen, denn beim Zurücksteigen der Kalilauge, von so kurzer Dauer es auch sein mag, liegt immerhin die Gefahr nahe, dass die Schwefelsäure in dem vorhergehenden Rohre etwas Wasser aus der Kalilauge anzieht und so einen Verlust verursacht. Dieses neu eingeschaltete Röhrchen muss natürlich auch gewogen werden und eine etwaige Gewichtszunahme ebenfalls als Kohlensäure mit in Rechnung gebracht werden. Man bürdet sich dadurch eine kleine Last mehr auf, indem man einige Wägungen mehr zu machen hat, wird aber dann wieder entschädigt durch die um so gewissere Aussicht auf ein gutes und sicheres Resultat.

Nach diesen Verbesserungen schritt ich wieder zu neuen Versuchen und beobachtete zuerst das Verhalten des doppeltkohlensauren Natrons beim Kochen seiner wässrigen Lösung. Es wurde daher eine bestimmte Menge doppeltkohlensauren Natrons abgewogen und, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, eine Stunde lang mit Wasser gekocht und zwar mit etwa dem gleichen Volumen, welches ich sonst von dem Mineralwasser nahm. Nach dem Kochen wurden etwa 2 Liter kohlensäurefreie Luft hindurchgeleitet und die so ausgetriebene Kohlensäure ganz wie vorher bestimmt. Es zeigte sich nun, dass nach dieser Operation das doppeltkohlensaure Natron durchaus noch

Digitized by Google

nicht vollständig zersetzt war. Die noch gebundene Kohlensäure trieb ich mittelst Salzsäure aus und erhielt folgendes Resultat:

In 1,2085 Grm. $NaHCO_3$:

	Gefunden.	Berechnet.
Freie Kohlensäure	0,2000 Grm.	0,3157
Geb. Kohlensäure	0,4010 „	0,3157
Ges. Kohlensäure	0,6010 „	0,6314

Es wurden demnach nur $^2/_3$ der berechneten freien Kohlensäure des Bicarbonats erhalten, während die gefundene Gesammtkohlensäure mit der berechneten zwar besser stimmte, wie in den ersten Versuchen mit den Mineralwässern, gleichwohl aber auch zu niedrig erhalten wurde. Es war daher nöthig, die wässrige Lösung dieses Salzes viel länger zu kochen und haben denn auch die folgenden in dieser Weise ausgeführten Versuche gute Resultate ergeben. Nachdem ich die wässrige Lösung der abgewogenen Substanz in dem Kolben des Apparates gekocht hatte bis zum Zurücksteigen der Kalilauge, leitete ich etwa ein Liter kohlensäurefreier Luft hindurch, unter Erhaltung der Temperatur nahe dem Siedepunkte. Der Luftstrom wurde dann unterbrochen und die Flüssigkeit stark gekocht, wiederum bis zum Zurücksteigen der Kalilauge, und so setzte ich das Kochen und Hindurchleiten von Luft mehrere Stunden lang fort. Dann wurden die Apparate gewogen und nachher die gebundene Kohlensäure wie vorher bestimmt. Folgendes sind die Resultate:

1) In 0,5375 Grm. $NaHCO_3$:

	Gefunden.	Berechnet.
Freie Kohlensäure	0,1390	0,1404
Geb. „	0,1415	0,1404
Gesammte Kohlens.	0,2805	0,2813

2) In 0,4660 Grm. $NaHCO_3$:

	Gefunden.	Berechnet.
Freie Kohlensäure	0,1200	0,12175
Geb. „	0,1255	0,12175
Gesammte Kohlens.	0,2455	0,24350

Digitized by Google

Jetzt konnte ich wieder zur Bestimmung der Kohlensäure in den Mineralwässern übergehen und ich will mein jetziges Verfahren kurz beschreiben, da ja die Hauptsachen schon bekannt sind.

Nachdem die einzelnen Theile gewogen und der ganze Apparat zusammengefügt, wurde das Wasser vermittelst der bereits beschriebenen Vorrichtung in den Erlenmeyer'schen Kolben gegeben bis an den betreffenden Theilstrich, der so gefüllte Kolben mit dem Apparate in Verbindung gesetzt und allmählich bis zum Kochen erhitzt. War es dann so weit gekommen, dass die Kalilauge im Geissler'schen Apparate zurückzusteigen anfing, so wurde unter schwacher Siedhitze etwa ein Liter Luft hindurchgeleitet, dann wieder nach Unterbrechung des Luftstromes stärker gekocht bis zum Zurücksteigen der Kalilauge und abermals ein Liter Luft hindurchgeleitet. Je nach der Menge der im Wasser enthaltenen doppeltkohlensauren Alkalien wurde diese Operation noch öfter wiederholt und dann das Gewicht der betreffenden Apparate ermittelt. Die Gewichtszunahme ergab die Menge der freien Kohlensäure. Nach der Wägung fügte ich die Apparate wieder zusammen, stellte einen luftverdünnten Raum darin her vermittelst des Aspirators und liess durch das Trichterrohr Salzsäure langsam in den Kolben eintreten, um die einfachen Carbonate zu zersetzen. Die Flüssigkeit kochte ich dann nach erfolgter Zersetzung wieder bis zum Zurücksteigen der Kalilauge und leitete unter schwacher Siedhitze etwa zwei Liter kohlensäurefreier Luft hindurch. Die Gewichtszunahme der vor- und nachher gewogenen Apparate ergab die Menge der gebundenen Kohlensäure.

Nachstehend folgen die Resultate dieser Analyse, wozu bemerkt wird, dass die Zahlen das Mittel aus je drei Beobachtungen sind, welche unter sich so gut stimmen, als es bei dem Umstande, dass zu jeder derselben der Inhalt einer besonderen Flasche verwendet werden musste, zu erwarten war.

Digitized by Google

I. Selterser Wasser.

Spec. Gew. 1,0036.

Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.		Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.
Direct bestimmt.		Nach Fresenius.
Freie Kohlensäure	2,4911	—
Gebundene Kohlensäure	0,5699	—
Gesammte Kohlensäure	3,0610	3,0934

II. Emser Kränchen.

Spec. Gew. 1,0034.

Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.		Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.
Direct bestimmt.		Nach Fresenius.
Freie Kohlensäure	1,5277	—
Gebundene Kohlensäure	0,6782	—
Gesammte Kohlensäure	2,2059	2,2420

III. Karlsbader Schlossbrunnen.

Spec. Gew. 1,00497.

Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.		Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.
Direct bestimmt.		Nach Fresenius.
Freie Kohlensäure	1,4122	—
Gebundene Kohlensäure	0,7966	—
Gesammte Kohlensäure	2,2088	2,1823

IV. Marienbader Kreuzbrunnen.

Spec. Gew. 1,0094.

Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.		Kohlensäure in Grm. für 1000 Ccm. Wasser.
Direct bestimmt.		Nach Fresenius.
Freie Kohlensäure	2,6355	—
Gebundene Kohlensäure	0,9055	—
Gesammte Kohlensäure	3,5408	3,5718

Digitized by Google

Hierzu ist noch zu bemerken, dass unter freier Kohlensäure die wirklich freie, d. h. physikalisch gelöste und die an Bicarbonat gebundene zu verstehen ist. Will man aber die wirklich freie haben, so hat man von der sogenannten freien Kohlensäure nur eine der gebundenen gleiche Gewichtsmenge abzuziehen, denn die Menge der zu Bicarbonat gebundenen Kohlensäure ist gleich der Menge der zu einfachen Carbonaten gebundenen. Es war z. B. bei der Kohlensäurebestimmung im Selterser Wasser gefunden:

In	1000	Ccm.	Wasser	2,4911	Grm.	freie CO_2
„	„	„	„	0,5699	„	gebundene CO_2.

Man hatte daher:

Wirklich freie Kohlensäure	1,9212	Grm.
Halbgebundene	0,5699	„
Zu einfachen Carbonaten geb.	0,5699	„
Gesammtkohlensäure	3,0610	„

In den obigen Versuchen fehlt die Controle über die Bestimmungen der freien und der gebundenen Kohlensäure, da zur Vergleichung bei den gegebenen Umständen nur die Gesammtkohlensäure der Mineralwasser nach der Methode von Fresenius ausgeführt werden konnte, wollte man sich nicht entschliessen, vollständige Analysen der Wasser zu machen. Um die Beweislücke auszufüllen, habe ich aus den bewährtesten vorhandenen Analysen der zu den obigen Versuchen benutzten Mineralwässer[1]) die Kohlensäure der einfachen Carbonate berechnet und mit meinen Resultaten verglichen.

In folgender Tabelle (S. 369) findet man links das Mittel meiner Versuche, rechts die aus den bekannten Analysen berechneten Mengen der gebundenen Kohlensäure für 1000 Ccm. Wasser.

---

[1]) Valentiner, Handb. d. allgem. u. spec. Balneotherapie. 2. Aufl. Berlin 1876. — Handwörterb. d. rein. u. angew. Chemie, 5. Band.

Digitized by Google

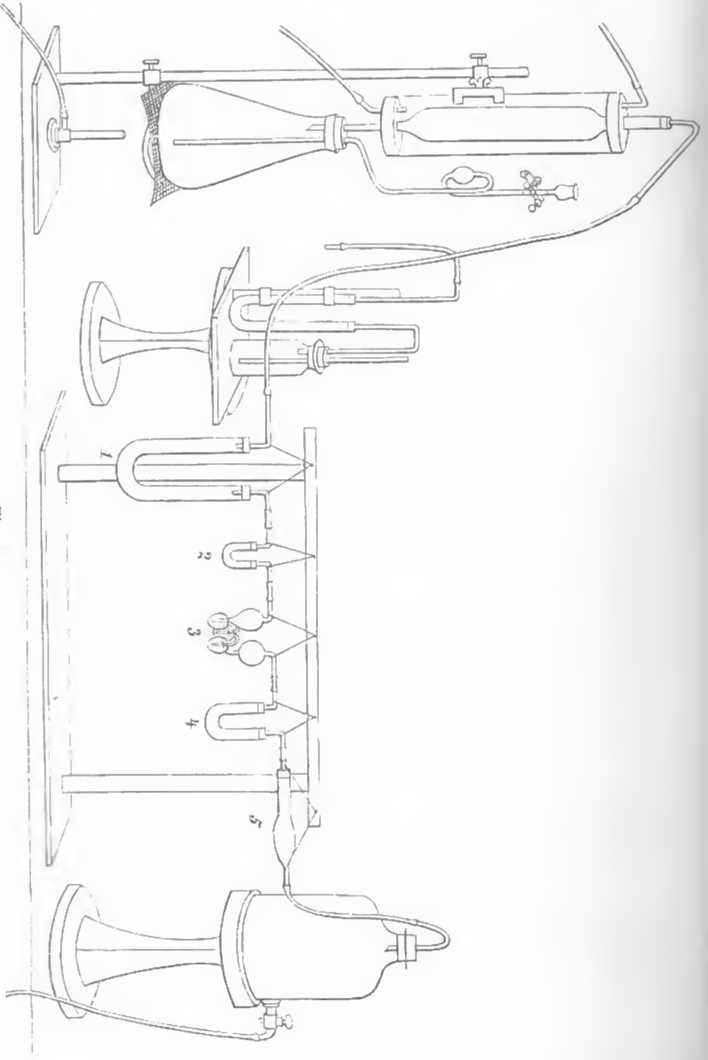


Fig. 2.

Digitized by Google

1. Selters.

0,5699	0,5768 Grm. (nach Struve)
	0,6103 „ (nach Fresenius).

2. Emser Kränchen.

0,6782	0,6589 (Fresenius)
	0,6993 (Struve, Bauer).

3. Karlsbader Schlossbrunnen.

0,7966	0,7802 (Berzelius, Bauer)
	0,7627 (Ragsky).

4. Marienbader Kreuzbrunnen.

0,9005	0,9085 (Ragsky).

Wie man sieht, stimmen die Werthe so gut, als es bei den gegebenen Verhältnissen zu erwarten war, und unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass man nach meinem Verfahren die Kohlensäure auch solcher Mineralquellen, welche viel Natriumbicarbonat enthalten, mit ausreichender Genauigkeit bestimmen kann. Es stand aber zu erwarten, dass bei solchen Quellen, welche Bicarbonate der Alkalien nicht enthalten, die Resultate noch günstiger sein würden. Dies zu prüfen, bot sich willkommene Gelegenheit dar, da zur Zeit meiner Versuche Herr Prof. v. Gorup eine vollständige Analyse des Kissinger Schönbornsprudels soeben vollendet hatte, welche kohlensäurereiche Soolquelle nur Carbonate des Eisens, Mangans und der alkalischen Erden enthält.

Das Wasser zu diesen letzten Versuchen wurde an der Quelle selbst mit grösster Sorgfalt auf Flaschen gefüllt, ein völlig luftdichter Verschluss hergestellt und wurden dieselben sodann sofort nach Erlangen gesendet. Hier wurde ihr Inhalt ohne Aufschub zu den Versuchen verwendet. Die von Prof. v. Gorup erhaltenen Werthe sind nach der Fresenius'schen Methode erhalten. Die Gesammtkohlensäure wurde an der Quelle vorbereitet und dann nach Fresenius bestimmt, die gebundene aus den gefundenen Basen berechnet und die wirklich freie als Differenzwerth ermittelt. Mein Verfahren war das weiter oben genau beschriebene, der Apparat so, wie er nach

manchen vorgegangenen Abänderungen zur Anwendung kam, der in Fig. 2 abgebildete. Derselbe bedarf keiner weiteren Erläuterung.

Die U-Röhre 1 ist eine mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Perlenröhre, 2 ein Chlorcalciumrohr, 3 ein Geissler'scher Kaliapparat, 4 eine Natronkalkröhre. 2, 3 und 4 dienen als Absorptionsapparate und werden gewogen, während das Rohr 5, welches mit Natronkalk oder mit Kalistücken gefüllt wird, nur dazu dient, um Kohlensäure und Feuchtigkeit von Aussen abzuhalten. 6 stellt die zur Befreiung der durchgeleiteten Luft von Kohlensäure benutzte Vorrichtung dar. Wie bereits in vorstehender Abhandlung angeführt ist, erhielt ich im Mittel zweier unter sich gut stimmender Beobachtungen für

1000 Cubikcentimeter Wasser

an freier und halbgebundener Kohlensäure

2,3250 Grm. =
1265 Ccm. Gas

bei + 20° der Quellentemperatur.

Prof. v. Gorup hatte erhalten

2,33367 Grm. =
1271 Ccm. Gas

bei + 20°.

An Gesammtkohlensäure erhielt ich

2,9633 Grm.
v. Gorup 3,0097 „

Wirklich freie Kohlensäure erhielt ich

1,6867 Grm. =
918,2 Ccm.

bei + 20°.

v. Gorup berechnet

1,65764 Grm. =
903 Ccm.

bei + 20°.

Die Uebereinstimmung lässt, wie man sieht, wenig zu wünschen übrig. Wenn ich mich nach diesen Versuchen für berechtigt glaube, meine Methode der Kohlensäurebestimmung in Mineralwässern als eine brauchbare zu empfehlen, so liegt es mir gleichwohl fern, dadurch die

ältere indirecte verdrängen zu wollen, denn diese wird bei exacter Ausführung der Mineralwasseranalyse, weniger sonstige Fehlerquellen in sich schliessend, immer sehr genaue Zahlen liefern. Meine Methode wird sich aber sehr gut zur Controle der indirecten Methode eignen und als solche dem Analytiker gute Dienste leisten, sie füllt endlich eine vorhandene Lücke insofern aus, als sie die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure in Mineralwässern ohne vorgängige vollständige Analyse derselben: bekanntlich eine eben so zeitraubende als mühevolle Arbeit, auszuführen gestattet, und zwar um so schneller und sicherer, je weniger Bicarbonate der Alkalien ein Mineralwasser enthält.

Enthält dasselbe ausser Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff, so muss das Verfahren natürlich modificirt werden.

Chemische Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen;

von

Dr. E. von Gorup-Besanez.

Der Schönbornsprudel, eine erbohrte gasreiche Soolquelle, circa 3 Kilometer nördlich von Kissingen, am Ausgange des Dorfes Hausen am linken Ufer der fränkischen Saale gelegen, spielt unter den Kurmitteln Kissingens eine bedeutende Rolle. Er wird, sowie die Soole des etwas südlicher gelegenen Soolsprudels in der Salinenbadeanstalt, zur Bereitung von Soolbädern benutzt und kommt die Schönbornsprudelsoole in neuester Zeit auch zur Trinkkur mehr und mehr in Gebrauch, und zwar theils allein, theils combinirt mit Rakoczy und Pandur getrunken. Die Quelle

ist schon seit 1650 bekannt und diente in früherer Zeit zur Salzgewinnung. Bei der Anlage des viereckigen, anfänglich bis zu einer Tiefe von 53 Fuss reichenden Schachtes stiess man schon bei 9 Fuss Tiefe auf verschiedene kleine Salzquellen, welche mehr und mehr zunahmen, bis man bei etlichen 50 Fuss Tiefe auf den festen Buntsandstein traf. Von hier aus wurde das Bohrloch von 4 Zoll Durchmesser bis zur Tiefe von 222 Fuss abgeteuft, wodurch eine etwa $1^1/_2$procentige Soolquelle gewonnen wurde, die 6 Cubikfuss Wasser in der Minute lieferte. Um die Menge der Soole, die abgenommen hatte, zu vermehren und vielleicht auch zu einer reicheren Soolquelle zu gelangen, setzte man die Bohrung vom Jahre 1831 an weiter in die Tiefe fort und war im Herbste 1846 bis zu einer Tiefe von 1240 Fuss gelangt, wo die Menge der in der Minute gelieferten Soole mit einem Rohsalzgehalte von ungefähr 2 Proc. 90 Cubikfuss betrug. In der Hoffnung, bei fortgesetzter Bohrung ein Steinsalzlager zu erreichen, setzte man die Bohrung weiter fort, gelangte aber bei 1680 Fuss Tiefe zu einem unerwarteten Ergebnisse. Es kam nämlich eine reine kohlensaure Gasquelle von grosser Mächtigkeit zum Vorschein. Nach Abdämmung dieser letzteren durfte man hoffen, das gewünschte Steinsalzlager bald zu erreichen, denn bei 1812 Fuss erhielt man eine $27^1/_4$procentige Soole. Bald aber zeigte sich, dass das Salzflötz eine nur sehr geringe Mächtigkeit besass, und das eigentliche Steinsalzlager noch tiefer liegen musste. Die Bohrarbeit wurde daher fortgesetzt, bis am 1. Mai 1854 in einer Tiefe von 2001 Fuss 9 Zoll das Bohrgestänge abbrach und hierdurch die Bohrung beendigt wurde.

Das Bohrloch geht demnach heute bis auf eine Tiefe von 2001′ 9″ (bair. Fuss) = 584,22 Meter von der Hängebank des Schachtes gerechnet nieder, und wurden, wie die von Prof. Sandberger in Würzburg mit dem Bohrmehl angestellten Untersuchungen ergaben, nachbenannte Schichten aufgeschlossen:

Digitized by Google

Zeit der Bohrung.	Mächtigkeit in Fuss.	Tiefe in Fuss.	Gesteine.		
	56′	56′	Schutt.		
27. Dec. 1831 Herbst 1832	274′	330′	Buntsandstein. (Bei 222′ Soolquelle mit sehr geringem Gasgehalte.)		Untere Abtheilung des Buntsandsteines.
Herbst 1845 Herbst 1846	910′	1240′	360′ Buntsandstein. 1097′ (Bei 1240′ Soolquelle ohne Gas.)		
26. Juni 1848	350′ 9″	1590′ 9″	Buntsandstein.		
14. Sept. 1848	17′ 11″	1608′ 8″	Kalkstein.	Leberschiefer mit sogen. Hornkalk und Gyps.	
23. Sept. 1848	16′ 1″	1624′ 9″	Körniger u. krystallis. Gyps.		
29. Sept. 1848	4′ 1″	1628′ 10″	Kalkstein.		
2. Oct. 1848	2′ 9″	1631′ 7″	Dichter Gyps.		
27. Dec. 1848	67′ 3″	1698′ 10″	Rother Schieferthon, abwechs. mit Kalk, Mergel u. Gyps. (Bei 1680′ 5″ Sprudelquelle mit starkem Gasgehalte.)		
2. Jan. 1849	3′ 9″	1702′ 7″	Hier scheint dichter Kalk mit Schwefeleisen anzustehen.	Bituminöser Plattendolomit	des obersten Zechsteines.
10. Febr. 1849	37′ 5″	1740′	Blauschwarzer Kalk.		
20. März 1849	35′ 1″	1775′ 1″	Rother gesalzener Thon m. Gyps.	Salzmergel.	des mittleren Zechsteines.
26. April 1849	35′ 5″	1810′ 6″	Blauer Salzthon.		
27. April 1849	1′ 6″	1812′	Bräunlicher Thon mit Gyps, gesalzen.		
16. Mai 1849	12′ 3″	1824′ 3″	Salzgebirge.		
31. Mai 1849	8′ 4″	1832′ 7″	Salzgebirge mit Gyps.		
28. Febr. 1853	51′ 5″	1884′	Salzgebirge mit Gyps und Anhydrit.		
24. April 1854	115′	1999′	Anhydrit.		
1. Mai 1854	2′ 9″	2001′ 9″	Anhydrit mit Gyps wechselnd.		

Durch die Untersuchungen Prof. Sandberger's[1]) ist die früher herrschende Ansicht, dass der Buntsandstein bei Kissingen nur bis zur Tiefe von 1590 Fuss = 464 M. reiche, und die im Schönbornsprudelbohrloche von 1590 bis 1698 Fuss (464 bis 495,56 M.) reichende Gesteinsschichte bereits dem Zechsteine angehöre, als widerlegt zu erachten. Diese Schichte, welche sich durch ihr chemisches Verhalten durchaus von dem nächstliegenden oberen Gliede der Zechsteinformation unterscheidet, und welche vorherrschend aus rothem Schieferthone, abwechselnd mit Kalk (sogenannter Hornkalk), Mergel und Gyps besteht, gehört vielmehr noch dem untersten Buntsandsteine an, während erst in der Tiefe von 495,56 M. der Plattendolomit der obersten Zechsteinformation beginnt, welcher chemisch untersucht, viel Kalk und Magnesia, etwas Eisenoxyd, Kieselerde und Thonerde mit viel Bitumen als Bestandtheile ergab, sich sonach als ein durch Thon und Bitumen verunreinigter Dolomit herausstellte. Diese Schichte reicht bis zur Tiefe von 1740 Fuss (507,84 M.), während die unter derselben gelagerten Bänke von 1740 bis 2001 Fuss (507,84 bis 584 M.) dem tieferen Theile der oberen Region des Zechsteines angehören. Die tiefsten erbohrten Schichten von 1884 bis 2001 Fuss (549,9 bis 584 M.) enthielten blaugrauen Anhydrit, hier und da mit Krystalldrusen des Minerals, die von sehr kleinen Eisenkieskrystallen wie übersäet waren.

Auf die Umsetzung des diese Gesteinsschichte imprägnirenden Eisenkieses in Eisenvitriol und freie Schwefelsäure ($FeS_2 + 7O + H_2O = SO_4Fe + SO_4H_2$) führt Sandberger das Auftreten der Kohlensäuregasquelle zurück, indem die Schwefelsäure aus dem Dolomit Kohlensäure entwickle, natürlich unter Bildung von Calcium- und Magnesiumsulfat, während durch die freie Kohlensäure ein Theil des Calcium- und Magnesiumcarbonats in Gestalt von Bicarbonaten in Lösung gehe. Andrerseits setze sich

[1]) Sandberger, Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg. N. F. Bd. I, 162.

das gebildete Ferrosulfat mit den Carbonaten des Calciums und Magnesiums in Ferrocarbonat, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat um, von welchen ersteres durch Vermittelung der freien Kohlensäure ebenfalls in Lösung gebracht werde.

Die chemische Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoole steht mit dieser Hypothese in voller Uebereinstimmung.

Die beiden Soolquellen des Schönborn- und des Soolsprudels sind sonderbarer Weise chemisch noch wenig untersucht. Vom Soolsprudel liegt eine bereits vor mehr wie 40 Jahren ausgeführte Analyse von Kastner vor. Wenn man berücksichtigt, dass zu jener Zeit die analytischen Methoden noch lange nicht so ausgebildet waren, wie heutzutage, und bei Quellen wie den in Frage stehenden Zusammensetzungsänderungen innerhalb längerer Zeiträume mehr Wahrscheinlichkeit für sich haben, wie die Annahme gleichbleibender Zusammensetzung, so wird man nicht umhin können, der Kastner'schen Analyse nur historischen Werth zuzugestehen. In den letzten Jahren sind von Dr. Heckenlauer Analysen des Soolsprudels und des Schönbornsprudels ausgeführt, und deren Resultate in Balling's Badeschrift: „Die Heilquellen und Bäder zu Kissingen„ 8. Aufl. 1876, S. 102“ mitgetheilt. Bezüglich des Soolsprudels wurde es durch die Heckenlauer'sche Analyse zur Gewissheit, dass seit der Zeit der Kastnerschen Analyse die Zusammensetzung der Soolsprudelsoole sich erheblich geändert hat. Vom Schönbornsprudel aber wurde überhaupt vor Heckenlauer eine Analyse nicht ausgeführt. Von den Heckenlauer'schen Analysen sind übrigens, wie es scheint, die analytischen Daten, die Details der zur Anwendung gekommenen analytischen Methoden u. s. w. weder in Fachzeitschriften, noch selbstständig veröffentlicht, und beschränkt sich demnach, was man davon weiss, einfach nur auf die in obiger Badeschrift, und die in Valentiner's Handbuch der allgemeinen und speciellen Balneotherapie, 2. Aufl., 1876, S. 290 gegebene Zusammenstellung der quantitativen

Digitized by Google

Ergebnisse. Selbstverständlich fällt dadurch die Möglichkeit der Beurtheilung der letzteren weg, was sehr zu bedauern ist.

Seit mehreren Jahren regelmässiger Kurgast von Kissingen, konnte es nicht ausbleiben, dass die chemischen Verhältnisse der dortigen Kurmittel mein Interesse mehr und mehr in Anspruch nahmen. Als daher der Vorstand des dortigen Actienbadeetablissements, Herr Hofrath Dr. Gätschenberger, mich ersuchte, die Schönbornsquelle einer neuen umfassenden Analyse zu unterwerfen, so entschloss ich mich gern dazu.

Es schien mir aber im allseitigen Interesse gelegen, die beiden Sprudelsoolen: jene des Sool- und jene des Schönbornsprudels einer vollständigen Analyse zu unterwerfen, um festzustellen, inwiefern sich dieselben in ihrer quantitativen Zusammensetzung von einander unterscheiden. Da beide Soolquellen, wie sich dies bei verschiedenen Experimenten, die mit der Schönbornquelle gemacht wurden, herausstellte, in genauem Zusammenhange stehen und im gleichen Terrain entspringen, so war auch eine grosse Uebereinstimmung in ihrer Zusammensetzung zu erwarten. Endgültig konnten aber diese Fragen nur durch genaue vergleichende Analysen erledigt werden, welche den in Kissingen sich ungewöhnlich breit machenden abweichenden Meinungen über das Verhältniss beider Soolen ein für allemal ein Ende gemacht hätten. Leider aber scheiterte meine Absicht, auch die Soole des Soolsprudels der Analyse zu unterwerfen, an Verhältnissen, deren Beseitigung nicht in meiner Macht stand, und musste ich mich darauf beschränken, eine genaue Analyse der Schönbornsprudelsoole auszuführen, deren Resultate in vorliegender Abhandlung niedergelegt sind.

Die Vorarbeiten, sowie die an Ort und Stelle vorzunehmenden Bestimmungen wurden am 28. Mai 1877 am Sprudel selbst vorgenommen, das zur Analyse erforderliche Wasser direct dem Sprudel entnommen und in mit gut eingeriebenen Glasstöpseln versehene Glasflaschen gefüllt, die dann sorgfältig mit Blase überbunden wurden. Zum

Digitized by Google

Nachweise in minimalen Mengen vorhandener Bestandtheile wurden grössere Mengen der Soole in vorher sorgfältig gereinigte Ballons gefüllt. Solche grössere Quantitäten Soole wurden mir auch später noch im Laufe des Sommers und Herbstes 1877 nach Erlangen gesendet; ebenso zur Sicherstellung der Frage der gleichbleibenden quantitativen Zusammensetzung der Soole innerhalb der zur Analyse verwendeten Zeit kleinere Soolemengen am Sprudel selbst auf Glasflaschen gefüllt, nachträglich nach Erlangen geschickt. Hierbei, sowie auch bei meiner wiederholten Anwesenheit in Kissingen hatte ich mich der wirksamsten Unterstützung des Herrn Hofraths Dr. Gätschenberger, sowie des Inspectors des Actienbadeetablissements, des Herrn Demuth, zu erfreuen; ihnen für ihre Bereitwilligkeit auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank zu sagen, ist mir Bedürfniss.

Die Analyse wurde von mir selbst in dem unter meiner Leitung stehenden chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen ausgeführt und leistete mir dabei Herr Dr. O. Liezenmayer, erster Assistent am Laboratorium, werthvolle Beihülfe. Sie wurde im Laufe des Herbstes 1877 begonnen und im Winter 1878 beendigt. Durch verschiedene Versuche wurde festgestellt, dass sich die Zusammensetzung der Quelle während der Dauer der chemischen Untersuchung, namentlich auch in Bezug auf ihren Gehalt an Kohlensäure und an Kochsalz, nicht geändert hatte.

A. Physikalische Verhältnisse.

Der geräumige Schacht des Schönbornsprudels befindet sich innerhalb eines hohen aus Fachwerk erbauten Pavillons. Die Soole gelangt unter lebhaftem Aufschäumen in denselben, und befindet sich die Wassermasse in beständiger wallender Bewegung. Ein in einiger Entfernung von dem Wasserniveau in den Schacht gesenktes Licht verlischt in Folge des reichlichen Ausströmens der Kohlensäure sofort. Die Menge des von der Quelle gelieferten

Wassers wird zu 34 bis 35 Cubikfuss in der Minute angegeben.

In Masse, von oben herab gesehen, besitzt die Soole eine hellgrünliche Farbe, im Glase dagegen erscheint sie nahezu farblos und nur schwach opalisirend. Sie perlt etwas und setzt an den Glaswandungen Gasbläschen ab. Ihr Geschmack ist salzig und etwas bitterlich, zugleich schwach prickelnd, durchaus nicht unangenehm. Ausgesprochenen Geruch besitzt sie nicht. Verschliesst man das Glas mit der flachen Hand und schüttelt, so giebt sich nicht der geringste Geruch nach Schwefelwasserstoff zu erkennen.

Lackmuspapier in die Soole getaucht, färbt sich schwach weinroth; beim Trocknen verschwindet die Röthung wieder. Curcuma- und rothes Lackmuspapier werden durch die Soole nicht verändert.

Die Temperatur der Soole wurde durch Einsenken einer Flasche, in welcher ein sehr genaues Thermometer befestigt war, in den Brunnenschacht bestimmt. Nach raschem Heraufziehen der Flasche konnten die Grade bequem abgelesen werden.

Am 19. September 1876, Nachmittags 3 Uhr bei $+ 15^0$ C. (12^0 R.) Lufttemperatur war die Temperatur der Soole im Brunnenschachte $+ 19{,}2^0$ C. (15^0 R.). Die mittlere Lufttemperatur jenes Tages betrug $12{,}5^0$ C. (10^0 R.).

In Hofrath O. Diruf's Brunnenschrift[1]): „Kissingen und seine Heilquellen" wird die Temperatur der Schönbornsprudelsoole zu $+ 19^0$ C. angegeben, während sie nach Heckenlauer[2]) $+ 20{,}1$ bis $+ 20{,}4^0$ C. beträgt. Jedenfalls wird ihre Temperatur im Brunnenschachte durch Jahreszeit, Bodenwärme und äussere Lufttemperatur bis zu einem gewissen Grade beeinflusst. Letzterer Einfluss ist leicht verständlich, wenn man berücksichtigt, dass der Brunnenschacht offen, sehr geräumig und die Wassermasse darin

---

[1]) O. Diruf, Kissingen und seine Heilquellen. Kissingen, Schachermayer.

[2]) A. a. O.

Digitized by Google

in fortwährender wallender Bewegung ist, wodurch immer neue Wasserschichten mit der Luft in Contact kommen.

Das specifische Gewicht der Schönbornsprudelsoole wurde mit an Ort und Stelle der Quelle entnommener Soole bestimmt. Bei + 18,5° C. fand ich es = 1,01156.

B. Qualitative Analyse.

Nach einigem Stehen in lufthaltigen Flaschen setzt die Schönbornsprudelsoole einen gelb-röthlichen Bodensatz ab, welcher sämmtliches Eisen als Oxyd enthält.

Salz- oder Salpetersäure zur Soole gesetzt, bewirken Aufbrausen,

Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen reichlichen weissen, käsigen Niederschlag, löslich in überschüssigem Ammoniak,

Chlorbarium in der ebenfalls angesäuerten Soole weissen feinpulverigen Niederschlag,

Ammoniak Trübung, dann geringe Fällung,

Ammoniumoxalat starke Trübung, dann krystallinischen Niederschlag;

Tanninlösung ruft schwache, aber deutlich dunkelviolette Färbung hervor.

Ein mit Bleilösung getränkter ungeleimter Papierstreifen in eine mit Soole halbgefüllte Flasche gehängt, zeigte bei Stubenwärme auch nach Stunden nicht die geringste Bräunung.

Der Nachweis der in der Schönbornsprudelsoole in wägbarer Menge enthaltenen Bestandtheile geschah nach den allgemein üblichen und bekannten Methoden. Wie der Nachweis der in unwägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile geführt wurde, ist weiter unten beschrieben.

Es wurden gefunden:

a) In wägbarer Menge:	b) In unwägbarer Menge:
Kalium	Cäsium
Natrium	Barium
Lithium	Strontium

Digitized by Google

a) In wägbarer Menge:	b) In unwägbarer Menge:
Ammoniak	Aluminium
Calcium	Blei
Magnesium	Arsen
Eisen	Antimon (Spur)
Mangan	Zink (zweifelhafte Spur)
Chlor	Borsäure
Brom	Salpetersäure
Schwefelsäure	Bituminöse org. Substanz.
Phosphorsäure	
Kohlensäure	
Kieselerde.	

c) an Gasen: Kohlensäure mit äusserst geringen Mengen indifferenter, nicht weiter berücksichtigter Gase.

Rubidium, Thallium, Kupfer, Zinn, Kobalt, Nickel, Jod und Fluor konnten in den mir zu Gebote stehenden Mengen der Soole und ihrer Absätze nicht nachgewiesen werden.

Zum Nachweise des Cäsiums, Rubidiums und Thalliums wurden 60 Liter Soole in einem blanken eisernen Kessel, nachdem sie bis zur deutlich alkalischen Reaction mit Natriumcarbonat versetzt war, über freiem Feuer so lange verdampft, bis sich die in Wasser löslichen Salze auszuscheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde das gelöst Bleibende abfiltrirt, vollständig abtropfen gelassen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, bis nahe zum Kochen erhitzt, sämmtliche Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt, filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde hierauf abermals verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung mit Platinchlorid gefällt. Der Platinniederschlag schwand nach 12- bis 15maligem Auskochen mit Wasser bis auf einen sehr geringen Rückstand zusammen. Spectralanalytisch geprüft, zeigten sich die beiden für das Cäsiumspectrum charakteristischen blauen Linien $\beta\alpha$ zwischen den Fraunhofer'schen Linien F und

Digitized by Google

G (bei 110 der Scala, Natriumlinie 50), während die Linie γ im Orange nicht hervortrat. Es war mithin Cäsium vorhanden, aber in minimaler Menge. Die für das Rubidiumspectrum charakteristischen indigblauen und die rothen Linien fehlten gänzlich. Rubidium war sohin nicht nachzuweisen.

Zum Nachweise des Thalliums wurde der in Alkohol von 90 Proc. unlösliche Rückstand in Wasser gelöst und die heisse concentrirte Lösung mit Ammoniak bis zum Vorwalten versetzt; eine entstehende Trübung wurde abfiltrirt, das Filtrat erwärmt und mit Jodkalium versetzt. Weder sogleich, noch nach längerer Zeit entstand ein Niederschlag. Die Lösung zur Trockne gebracht, ergab auch bei der spektroskopischen Prüfung die Abwesenheit des Thalliums.

Barium und Strontium wurden aus grösseren Mengen Soole, 20 Liter, gelegentlich der quantitativen Bestimmung des Lithiums, Mangans und der Phosphorsäure nach dem von Fresenius angegebenen Verfahren (Fresenius: Quantitative chemische Analyse, 5. Aufl. S. 692) spectralanalytisch nachgewiesen. Die blaue Linie δ und die orangen Linien $\beta\gamma$ und α des Strontiums, sowie die zahlreichen grünen Linien des Bariums traten mit grosser Schärfe auf.

Die Mengen der gefundenen Thonerde waren sehr gering, und da das Abdampfen in Porzellanschalen stattgefunden hatte, so ist es fraglich, ob Thonerde als wesentlicher Bestandtheil der Soole überhaupt zu betrachten ist.

Zur Untersuchung auf Arsen, Antimon und schwere Metalle dienten die Sinterabsätze der Soole. Es standen mir davon relativ geringe Mengen, höchstens 100 Grm., zu Gebote.

Dieselben wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung filtrirt, der Rückstand auf dem Filter gut ausgewaschen, und Filtrat und Waschwasser vereinigt. In die auf + 70° erwärmte Flüssigkeit wurde etwa 2 Stunden lang gewa-

Digitized by Google

schenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, und die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte 12 Stunden lang stehen gelassen. Im Verlaufe dieser Zeit hatte sich ein geringer bräunlicher Niederschlag abgesetzt. Derselbe wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, in das Filtrat, auf 70° erwärmt, abermals Schwefelwasserstoffgas eingeleitet und die damit gesättigte Flüssigkeit wieder an einem mässig warmen Orte stehen gelassen. Der sehr geringe nun entstandene Niederschlag wurde mit dem ersten vereinigt, abermals ausgewaschen, hierauf getrocknet, zur Extraction mitgefällten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandelt, sodann der Niederschlag in einfach Schwefelkalium gelöst, wobei ein geringer dunkelgefärbter Rückstand blieb, und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde hierauf mit chlorfreier rauchender Salpetersäure behandelt, nach dem Verdunsten der letzteren der Rückstand mit Natriumcarbonat und Natriumnitrat geschmolzen und die Schmelze mit kaltem Wasser extrahirt. Die wässrige Lösung wurde hierauf filtrirt, das Ungelöste mit einer Mischung von Weingeist und Wasser ausgewaschen und die concentrirte wässrige Lösung auf Arsen geprüft. Man säuerte mit Salpetersäure an und theilte die Lösung in zwei Portionen. In einer Portion rief Silbernitrat, nachdem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak, 2 Thle. Wasser) vorsichtig, ohne zu schütteln, zugefügt war, an der Berührungsstelle der beiden Schichten sofort eine bräunlichrothe wolkige Färbung von arsensaurem Silber hervor, während nach dem Versetzen der zweiten Portion mit Magnesiamixtur und Ammoniak und Reiben der Glaswände mit einem Glasstabe sich bereits nach wenigen Stunden der charakteristische Niederschlag von arsensaurer Ammoniak-Magnesia abgeschieden hatte. In Salzsäure gelöst lieferte derselbe im Marsh'schen Apparate einen sehr schönen kräftigen Arsenspiegel, der durch Ueberleiten von Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelarsen verwandelt wurde. Arsen war sohin mit aller Bestimmtheit nachgewiesen. Der Rückstand, der alles Antimon und alles Zinn enthalten musste (er war

Digitized by Google

sehr geringfügig), wurde in einem Platinschälchen mit Salzsäure erwärmt, etwas Wasser hinzugefügt und ein Stängelchen reinen destillirten Zinkes hineingestellt, wobei sich das Platin alsbald deutlich schwärzte: Antimon war demnach ebenfalls, jedoch in nur sehr geringer Menge, zugegen, dagegen konnte Zinn nach dem Erwärmen mit Salzsäure durch Quecksilberchlorid nicht nachgewiesen werden. Der in Schwefelkalium unlösliche Theil des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Salpetersäure behandelt, gab eine Lösung, in welcher durch verdünnte Schwefelsäure ein weisser, geringer Niederschlag entstand, der sich durch das Schwarzwerden bei Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser, und durch seine Löslichkeit in basischem weinsaurem Ammoniak zur Genüge als Bleisulfat charakterisirt: Blei war mithin vorhanden. Kupfer dagegen konnte in dem Filtrate auch nicht spurenweise, und zwar auch nicht durch Elektrolyse, nachgewiesen werden.

Zur Prüfung aut die Metalle der IV. Gruppe wurde das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlage in einem Kolben mit Salmiak und Ammoniak versetzt und dann mit Schwefelammonium bis zum Halse des Kolbens aufgefüllt, und der letztere mit einem Korke verschlossen an einem warmen Orte stehen gelassen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rein gelb erschien. Hierauf wurde ersterer abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und weiter nach den Regeln der Analyse untersucht. Mit Sicherheit wurde darin neben Eisen nur das auch quantitativ bestimmbare Mangan nachgewiesen, während Kobalt und Nickel nicht nachweisbar waren. Bei der Prüfung auf Zink wurde in der alkalischen Lösung durch Schwefelammonium ein äusserst geringer flockiger, jedoch nicht rein weisser, sondern bräunlich gefärbter Niederschlag erhalten, dessen Menge zu einer Prüfung im Kohlengrübchen nicht hinreichte. (Zweifelhafte Spur von Zink.)

Seit die Borsäure als normaler Bestandtheil des Meerwassers nachgewiesen ist, und da, wie aus den Unter-

Digitized by Google

suchungen von Dieulafait[1]) hervorgeht, dieselbe sich bei seiner Verdunstung erst in den letzten Resten der Mutterlauge aufgehäuft findet, war die Auffindung dieser Säure auch in den kochsalzhaltigen Mineralquellen und den Mutterlaugen der Soolen wahrscheinlich. Hierauf fussend, benutzte ich zur Prüfung auf Borsäure in der Soole des Schönbornsprudels grössere Mengen der löslichen Salze derselben, die sich im Laufe der Analyse von verschiedenen Operationen her ausgeschieden und angesammelt hatten. Dieselben wurden in Wasser gelöst und eingedampft. Die bei dem Erkalten sich ausscheidenden Krystallisationen wurden entfernt, die Mutterlaugen abermals bis zur Krystallisation eingedampft und damit so lange fortgefahren, bis nur mehr geringe Mengen einer syrupdicken Mutterlauge resultirten. Einige Tropfen dieser Mutterlauge mit Salzsäure versetzt, rötheten Lackmus und riefen auf Curcumapapier mit grosser Schärfe die für Borsäure charakteristische, mehr rothe wie braune Färbung hervor. Dieselbe Mutterlauge an der Oese des Platindrahtes in der Gasflamme zur Trockne gebracht und mit Fluorammonium versetzt, lieferte endlich, in der Flamme des Bunsen'schen Brenners mittelst des Spectroskopes untersucht, die charakteristischen grünen Linien des Borsäurespectrums, von welchen die beiden nach dem weniger brechbaren Theile des Spectrums gelegenen und in gleichen Abständen auftretenden hellgrünen besonders deutlich waren.[2]) Der mit dem Gemenge von Mutterlauge und Fluorammonium beschickte Platindraht an den äussersten Saum der Bunsenschen Flamme gebracht, gab eine momentane schwachgrüne, leicht zu übersehende Flammenfärbung; Borsäure war demnach mit aller Sicherheit nachgewiesen.

Salpetersäure war in Spuren zugegen, Fluor aber wurde vergeblich gesucht, ebenso Jod.

Die bituminöse organische Substanz gab sich

---

[1]) Ann. ch. phys. [5] Bd. XII, Novembre 1877, p. 318.

[2]) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874. Atl. Pl. XXVIII.

durch Geruch und Schwärzung (sehr wenig) beim Glühen der Sinterabsätze und bei gleicher Behandlung der Soolrückstände in gleicher Weise zu erkennen.

C. Quantitative Analyse.

Dieselbe wurde nach den bewährten, namentlich von Fresenius ausgebildeten Methoden ausgeführt, wie dieselben in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 5. Aufl., und in zahlreichen Abhandlungen: die Resultate seiner Analysen von Mineralquellen enthaltend, genau beschrieben sind.

Die meisten Einzelbestimmungen wurden zwei bis drei Mal, auch wohl vier Mal ausgeführt und von unter sich gut stimmenden Wägungen das Mittel genommen. Zu den Bestimmungen wurden genau abgemessene Volumina der Soole verwendet.

Zur Controle der Kohlensäurebestimmungen diente eine in meinem Laboratorium von Dr. Willy Borchers studirte und ausgebildete Methode der directen Bestimmung der sogenannten freien, und der zu einfachen Carbonaten gebundenen Kohlensäure, welche, wie zahlreiche Versuche von Dr. Borchers ergaben, sehr gute Resultate liefert, wenn neben Kohlensäure in den Quellengasen Schwefelwasserstoffgas nicht vorhanden ist. Indem wir bezüglich der Details auf die vorstehende Abhandlung des Herrn Borchers verweisen, beschränken wir uns hier darauf zu bemerken, dass mit Anwendung eines modificirten Classen'schen Apparates[1]) die freie und halbgebundene Kohlensäure aus dem Wasser durch längeres Kochen und alternirendes Durchleiten von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft ausgetrieben und durch Kalilauge und Natronkalk absorbirt wird, während man nach völliger Austreibung dieser Kohlensäure die zu einfachen Carbonaten gebundene, nach Hinzufügung von Salzsäure, in ähnlicher Weise bestimmt.

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. **15**, S. 288.

D. Zusammenstellung.

A. Fixe Bestandtheile.

a. In wägbarer Menge und zwar:

Bestandtheile.	Im Liter = 1000 Ccm. in Grammen.	Im Hektoliter = 100,000 Cc. in Grammen.
Chlornatrium	9,50719	950,719
Chlorlithium	0,01595	1,595
Chlorammonium	0,02599	2,599
Chlormagnesium	0,02587	2,587
Brommagnesium	0,00908	0,908
Kaliumsulfat	0,41882	41,882
Calciumsulfat	0,29415	29,415
Magnesiumsulfat	1,15629	115,629
Calciumcarbonat	1,42436	142,436
Magnesiumcarbonat	0,07329	7,329
Ferrocarbonat	0,02695	2,695
Manganocarbonat	0,00183	0,183
Calciumphosphat	0,00303	0,303
Kieselerde	0,01344	1,344
Summa	12,99624	1299,624

Die directe Bestimmung des festen Rückstandes gab 13,04000 pr. M.
Obige Zusammenstellung liefert . . . . 12,99624 „ „

B. Flüchtige Bestandtheile.

Kohlensäure.	Im Liter = 1000 Ccm.	Im Hektoliter = 100,000 Ccm.
Sogenannte freie Kohlensäure	2,33367 Grm. = 1271 Cc.	233,367 Grm. = 127,100 Cc.
Direct bestimmt	2,32500 „ = 1265 „	232,500 „ = 126,500 „
Wirklich freie Kohlensäure	1,65764 „ = 903 „	165,764 „ = 903,000 „
Direct bestimmt	1,68670 „ = 918,2 „	168,670 „ = 918,200 „

b. In unwägbarer Menge.

Cäsium, Barium, Strontium, Aluminium, Blei, Arsen, Antimon, Zink (zweifelhafte Spur), Borsäure, Salpetersäure, bituminöse organische Substanz.

Digitized by Google

Vergleich der Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoole mit jener anderer Soolquellen.

Nach der aus vorstehender Analyse sich ergebenden chemischen Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoolquelle sind Chlornatrium, Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat, Gyps und Calciumcarbonat, sowie eine reichliche Menge freier Kohlensäure die vorwaltenden Bestandtheile derselben, und wird durch diese Bestandtheile ihr Charakter bestimmt. Doch ist auch ihr Gehalt an Ferrocarbonat nicht so unerheblich, dass er ohne Einfluss auf ihre therapeutische Verwendung sein sollte. Vergleichen wir die Zusammensetzung der Schönbornsprudelsoole, welche vielfach zu den Soolthermen gestellt wird, obgleich sie durch ihre Temperatur in diese Categorie nicht völlig passt, mit jener der eigentlichen warmen Soolthermen, so ergiebt sich als unterscheidendes Merkmal vor Allem ihr weit geringerer Kochsalzgehalt, dann aber der im Verhältnisse zum Kochsalz weit höhere Gehalt an Sulfaten, endlich aber auch ein relativ höherer Eisengehalt.

Dagegen aber zeigt sie bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit mehreren Kochsalztrinkquellen, unter welchen wir nennen: die Ferdinandsquelle in Also Sebes, die Elisabethenquelle in Homburg v. d. H., den Carlsbrunnen in Nauheim, die Elisabethen- und Hermannsquelle in Neuhaus und die Salzquelle in Pyrmont. Die Uebereinstimmung bezieht sich bei allen diesen Quellen nicht nur auf den Kochsalzgehalt, sondern auch auf den Gesammtrückstand und auf den Gehalt an Kohlensäure. Doch übertrifft der Schönbornsprudel an letzterem die meisten dieser Quellen und namentlich auch die kohlensaure Thermalquelle I zu Oeynhausen (Rehme) (Schönbornsprudel 2,33367, Thermalquelle in Oeynhausen 2,03153 Grm.). Dagegen unterscheidet sich der Schönbornsprudel von den meisten dieser Quellen dadurch, dass er ausser Chlornatrium nur sehr geringe Mengen anderer Chlormetalle und namentlich weder Chlorkalium noch Chlorcalcium enthält, demnach diesen Quellen gegenüber

eine reinere Kochsalzquelle darstellt; andererseits aber durch einen erheblichen Gehalt an Sulfaten, namentlich an Bittersalz, welcher den meisten der ihm vergleichbaren Quellen fehlt. Durch diesen Gehalt nähert er sich den Bitterquellen. Am nächsten kommen ihm von diesem Gesichtspunkte aus die der gleichen Formation entstammenden, ihm benachbarten Soolquellen von Neuhaus (Elisabethenquelle und Hermannsquelle), sowie die Pyrmonter Salzquelle. Zur übersichtlichen Darstellung dieser Verhältnisse geben wir nachstehende Zusammenstellung, zu welcher zu bemerken ist, dass die in meiner Analyse des Schönbornsprudels gefundenen und auf 1000 Cubikcentimeter Soole sich beziehenden Gewichtsmengen auf 1000 Gewichtstheile (Grm.) Soole umgerechnet wurden, da sich die übrigen Analysen der in Vergleich gestellten Quellen ebenfalls auf 1000 Gewichtstheile beziehen.

Anhang.

Die Schönbornsprudelsoole wird von der Quelle durch eine eiserne Röhrenleitung im Saalthale nach dem Actienbadeetablissement geleitet. Da nun wiederholt die Befürchtung ausgesprochen wurde, es möchte die Soole auf ihrem Wege durch die Leitung Kohlensäure verlieren, so hielt es Herr Hofrath Dr. Gätschenberger für erwünscht, durch Versuche den Grund oder Ungrund jener Befürchtungen ein für allemal festzustellen. Diese Versuche wurden von mir ausgeführt. Am 19. September 1876 entnahm ich drei Proben dem Schönbornsprudel selbst, und drei der Soole bei ihrem Eintritte in das Actienbad. Die Füllungen geschahen mit allen gebotenen Vorsichtsmaassregeln, der zur Bindung der Kohlensäure benutzte Aetzkalk war absolut kohlensäurefrei, und der Classen'sche etwas modificirte Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure, vorher auf seine Zuverlässigkeit geprüft, lieferte bei zwei Bestimmungen der Kohlensäure reinen Kalkspathes 43,96 und 44,06 Proc. Kohlensäure, während die Berechnung 44,00 Proc. verlangt.

Bestandtheile in 1000 Grm.	Schönborn-sprudel (Kissingen) Temp. 19,2° bis 20° C. 1877.	Salzquelle Pyrmont Temp. +10° 1861 Wiggers.	Neuhaus Elisabethenquelle Temp. 8,7° 1855 Liebig.	Neuhaus Hermannsquelle Temp. 8,6° 1855 Liebig.	Nauheim Carlsbrunnen Temp. 15° 1870 Uloth.	Homburg Elisabethenquelle Temp. 10,6° 1864 Fresenius.
Chlornatrium	9,3985	7,05747	9,0219	12,0806	9,8600	9,86090
Chlorkalium	—	—	0,2746	0,3631	0,0726	0,34627
Chlormagnesium	0,0256	—	—	—	0,2040	0,72886
Chlorcalcium	—	—	0,6629	0,9599	1,0575	0,68737
Chlorammonium	0,0257	—	—	—	—	0,02189
Chlorlithium	0,0157	0,00625	0,0009	0,0009	—	0,02163
Natriumsulfat	—	0,12052	—	—	—	—
Kaliumsulfat	0,4143	0,00173	—		—	—
Magnesiumsulfat	1,1429	0,96960	0,7216	1,0446	—	—
Calciumsulfat	0,2907	0,80597	0,8993	1,4009	0,2277	0,01680
Magnesiumcarbonat	0,0724	0,01637	0,9730	0,9827	—	0,02835
Calciumcarbonat	1,4084	1,17263	0,3078	0,2567	0,6565	1,51161
Ferrocarbonat	0,0266	—	0,0106	0,0193	0,0106	0,02317
Manganocarbonat	0,0018	0,01499	—	—	—	0,00152
Calciumphosphat	0,0029	—	—	—	—	0,00094
Brommagnesium	0,0009	—	—	—	0,0014	0,00286
Kieselerde	0,0132	0,00462	0,0257	0,0356	0,0087	0,02635
Fester Rückstand	12,8396	10,17025	12,8988	17,1443	12,1192	13,29731
Sogenannte freie Kohlensäure in Cc.	1271	1237,7	1035,7	1047,7	720,93	1407

Die erhaltenen Versuchsresultate waren folgende:

I. Soole vom Schönbornsprudel selbst.

212,5	Grm.	Soole gaben	0,6277	Grm.	Kohlensäure	= 2,954	pr. M.
267,5	„	„ „	0,7953	„	„	= 2,973	„
203,0	„	„ „	0,6105	„	„	= 3,007	„
					Mittel	2,978	pr. M.

II. Soole im Actienbade.

231,5	Grm.	Soole gaben	0,6843	Grm.	Kohlensäure	= 2,956	pr. M.
229,5	„	„ „	0,6885	„	„	= 3,000	„
230,0	„	„ „	0,6838	„	„	= 2,973	„
					Mittel	2,976	pr. M.

Gesammtkohlensäure am Sprudel selbst	2,978	Grm.
„ im Actienbade	2,976	„
Differenz	0,002	Grm.

Die Soole verliert demnach auf ihrem Wege vom Schönbornsprudel bis nach dem Actienbade in Kissingen keine Kohlensäure, denn es liegt die geringe Differenz von 0,002 Grm. innerhalb der Beobachtungsfehler.

Methode einer titrimetrischen Bestimmung des Phenols;

von

Paul Degener.

Brom in wässriger Lösung wirkt auf Phenol in gleicher Lösung derart ein, dass momentan in glatter Reaction Tribromphenol neben Bromwasserstoff gebildet wird:

$$C_6H_5OH + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3\,HBr.$$

Diese seit lange bekannte Einwirkung ist so zuverlässig, dass Fresenius bereits früher einmal auf sie behufs quantitativer Bestimmung des Phenols hingewiesen hat.

Digitized by Google

Indessen hat bislang diesem Hinweis noch Niemand Folge geleistet; da ich im Laufe meiner Arbeiten (s. unten) eine Methode des quantitativen Nachweises des Phenols nicht entbehren konnte, so war ich genöthigt, mich selbst um eine solche zu bemühen. Das Phenol mittelst Salzen aus seiner Lösung abzuscheiden und dann zu bestimmen, ging nicht an, da Spuren davon stets noch gelöst bleiben und andererseits Wasser in das Phenol übergeht; letzteres in Form von Salzen zu fixiren — ich stellte Versuche mit dem Kupfersalz an — erwies sich wegen der Zersetzlichkeit derselben gleichfalls als unthunlich. Es blieb somit nur die obige Reaction für meinen Zweck übrig, welche, wie aus dem Folgenden sich ergiebt, die befriedigendsten Resultate liefert.

Auf Zusatz von Bromwasser zu einer Phenollösung, die im gesättigten Zustande 5 % Phenol enthält, bleibt letztere zunächst klar, da das Tribromphenol in geringem Maasse in Wasser löslich ist. Alsdann erscheint die Flüssigkeit milchig getrübt und lässt schliesslich, bei fortwährendem Agitiren einen voluminösen, schneeweissen, flockig-käsigen, aus sehr dünnen verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag fallen, über dem die Flüssigkeit sich sehr bald klar absetzt. Sobald die durch die Eingangs angeführte Gleichung erforderte Menge Brom hinzugefügt ist, kann der geringste Ueberschuss davon durch Jodkaliumstärkepapier nachgewiesen werden; man erkennt ihn nach einiger Uebung auch momentan durch die bei einer hellblauen Unterlage besonders hervortretende gelbliche Färbung der klaren Flüssigkeit.

Es genügt, bei einem Phenolgehalte der Flüssigkeit bis zu 5 %, einen Tropfen einer Bromlösung, welche im Liter ca. 40 Grm. Brom enthält, überschüssig zuzusetzen, falls die Menge der titrirten Flüssigkeit 40—50 Ccm. nicht übersteigt. Um jene Menge Brom zu lösen, setzt man etwa die Hälfte seines Gewichts Bromkalium hinzu. Den Titer des Bromwassers bestimmt man, der verhältnissmässig leichten Zersetzbarkeit desselben wegen, täglich resp. vor dem jedesmaligen Gebrauche in der Weise, dass

Digitized by Google

man eine bestimmte Anzahl von Cubikcentimetern zu einer Lösung von Jodkalium laufen lässt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirt.

Um zu zeigen, in welchem Grade Bromwasser, selbst wenn es, vor dem Lichte geschützt, in Kappenflaschen aufbewahrt wird, der Zersetzung unterliegt, diene folgende kleine Tabelle:

Datum.	Freies Brom im Ccm.
18. Juli	0,0426
20. „	0,0425
23. „	0,0388
25. „	0,0383
26. „	0,0351

Um der Methode der Phenolbestimmung eine absolute Sicherheit zu geben, stellte ich vermittelst chemisch reinen Phenols von 42° Schmelzpunkt und 182° Siedepunkt, welches ich durch Destillation von jeder Spur Wasser befreit hatte, eine Lösung von bestimmtem Gehalt dar, und zwar zu zwei verschiedenen Malen.

I. Es wurden auf ein Liter in Wasser gelöst 8,744 Grm. Phenol, also im Ccm. 0,008744 Grm.

Der Titer des angewandten Bromwassers war 0,00368 Grm. Br im Ccm.

25,1 Ccm. Phenollösung erforderten 30,3 Ccm. Bromwasser; jene enthielten 0,0219 Grm. Phenol, gefunden wurden 0,0215 Grm.

20,1 Ccm. Phenollösung erforderten 23,9 Ccm. Bromwasser; berechnet 0,0175 Phenol, gefunden 0,01695 Grm.

10,1 Ccm. Phenollösung erforderten 11,65 Ccm. Bromwasser; berechnet 0,0088 Grm. Phenol, gefunden 0,0083 Grm.

II. Die Phenollösung enthielt im Cubikcentimeter 0,0093715 Grm. Phenol, das Bromwasser 0,04257 Grm. Brom.

Ccm. Phenollösung	erforderten Ccm. Bromwasser.
9,55	10,525
8,15	8,875
10,50	10,450
10,15	11,450

Also entsprachen im Durchschnitt 10 Ccm. Phenollösung 10,9 Ccm. Bromwasser, jene enthielten 0,093715 Grm. Phenol, diese entsprachen 0,0913 Grm.

Digitized by Google

Berechnet man diese Fehler procentisch, so erhält man für eine gesättigte, fünfprocentige Phenollösung eine Differenz von 0,12 %; bei geringerer Concentration verschwindet dieses Minus noch mehr.

Es geht hieraus hervor, dass die Methode eine für alle Fälle ausreichende Genauigkeit besitzt, und dass diese um so höher anzuschlagen ist, als man mit äusserst geringen Mengen zu arbeiten nicht allein im Stande, sondern sogar, im Interesse der genaueren Beobachtung der Jodkaliumstärkereaction, gezwungen ist.

Bezüglich der praktischen Ausführung bemerke ich noch Folgendes:

Etwa überschüssig zugesetztes Brom kann man mit einer Lösung von chemisch reinem Phenol zurücktitriren. Zu diesem Ende ist es nothwendig, dieselbe, da sie wie die Bromlösung der Veränderung durch Licht, Luft und Wasser unterworfen ist, einestheils vor dem Einflusse jener ersten beiden möglichst zu schützen, dann aber sie thunlichst oft vermittelst Bromwassers auf ihren Gehalt zu prüfen. Der Grad der Veränderlichkeit geht aus folgenden Zahlen hervor:

Datum.	Phenolgehalt im Ccm.
19. Juli	0,00913 Grm.
25. „	0,00909 „
30. „	0,00902 „

Steht chemisch reines Phenol nicht zu Gebote, so ist der Ueberschuss von Brom ebenso sicher mittelst Zusatz von Jodkalium zu bestimmen. Das ausgeschiedene Jod titrirt man nach Zusatz von etwas Stärkekleister mit unterschwefligsaurem Natron und berechnet daraus das Brom.

Was die Reaction auf Jodkaliumstärkepapier anlangt, so ist nur eine sofort eintretende deutliche Bläuung der betupften Stelle maassgebend. Eine geringe Färbung verschwindet meist wieder.

Man nimmt von der auf ihren Gehalt an Phenol zu prüfenden Flüssigkeit nicht weniger als 10, nicht mehr als höchstens 30 Ccm., falls die Lösungen nicht sehr verdünnt sind. Für das Bromwasser sind natürlich mit Gummi

Digitized by Google

armirte Büretten zu vermeiden. Verbindungen, auf welche Brom ebenfalls einwirkt, wie schweflige Säure u. a., sind vorher auf geeignete Weise zu entfernen.

Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf Benzolsulfonsäure;

von

Demselben.

Da quantitative Untersuchungen über diese Frage fast gänzlich fehlen, und da es von Interesse ist, zu erforschen, ob die Wahl des Alkalis für die Menge des nach der Gleichung

$$C_6H_5SO_3H + 2\,KOH\,(NaOH) = C_6H_5OH + K_2SO_3$$

gebildeten Phenols irrelevant sei, so habe ich die Natron- und Kalisalze der Benzolsulfonsäure wechselnd mit schmelzendem Kali, Natron und Natronkali bei verschiedenen Temperaturen behandelt, und theile die gewonnenen Resultate mit.

Die Benzolsulfonsäure wurde auf die übliche Weise derart dargestellt, dass chemisch reines Benzol mit chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure am Rückflusskühler etwa acht Tage bis zur vollständigen Lösung gekocht wurde. Das erhaltene stark gefärbte Produkt wurde verdünnt, mit kohlensaurem Blei gesättigt, filtrirt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die freie Säure mit reinem Kali resp. Natron genau neutralisirt. In den durch mehrfache Krystallisation gereinigten Salzen wurden, um die Reinheit festzustellen, die Alkalien als schwefelsaure Salze quantitativ bestimmt.

1,980 Grm. $C_6H_5SO_3K$ gaben 0,790 Grm. K_2SO_4, berechnet 0,806 Grm. Der Gehalt an reinem Salz betrug daher 98,01 %.

1,994 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ gaben 0,6925 Grm. Na_2SO_4. Dies entsprach fast genau einem Wassergehalt von $1^1/_2$ Mol.; der Gehalt an reinem Salz betrug 88,014 %.

Desgleichen wurden das Kali, sowie Natron auf ihren Gehalt an reinem KOH resp. NaOH untersucht; jenes enthielt 92 % KOH, dieses 94,3 % NaOH.

Die Einwirkung des Kali, Natron und Natronkali geschah nun durchgängig so, dass eine Quantität des betreffenden Salzes in wenig Wasser gelöst und dieser Lösung die berechnete Menge Alkali hinzugefügt wurde. Das Ganze erhitzte ich, wo es irgend anging, im Silbertiegel unter fortgesetztem Rühren mittelst des in eine unten zugeschmolzene Glasröhre eingeschlossenen Thermometers unter zeitweiliger Zuhülfenahme eines eisernen Spatels über der Gaslampe. Die Versuche mussten, um die geringste locale Ueberhitzung zu vermeiden, mit grosser Sorgfalt ausgeführt werden. Doch ist es mir gelungen, stets gar nicht oder doch nur sehr hell gefärbte Schmelzprodukte zu erzielen. In einzelnen Fällen musste ich vom Silbertiegel absehen und mich der Retorte bedienen; dies soll bei den betreffenden Versuchen erwähnt werden. Es wird ferner die oft geringe Menge der angewandten Substanz auffallend erscheinen; dabei muss berücksichtigt werden, dass einerseits die genaue Ausführung der Versuche um so leichter war, je geringer die zu verarbeitenden Mengen; und dass andererseits die Gemische in einem bestimmten Stadium ihr Volum derartig vergrösserten, dass aus diesem Grunde schon von der Verwendung grösserer Mengen abgesehen werden musste. Man könnte einwenden, dass die Genauigkeit der Temperaturbeobachtung durch Verwendung zu geringer Mengen Substanz beeinträchtigt würde. Wenn ich dies bis zu einem bestimmten Grade zugebe — die Schwankungen betrugen jedoch nach meinen Erfahrungen nie über 2—3° — so ist doch zu berücksichtigen, dass es sich überhaupt weniger um die absolut genaue Feststellung der Temperatur für ein bestimmtes Stadium der Einwirkung, als vielmehr um eine zuverlässige Erkenntniss der Thatsache handelte, dass die Quantität des gebildeten Phenols in einem einfachen Verhältniss steht zur steigenden oder sinkenden Temperatur der Schmelzen.

Digitized by Google

I. Versuchsreihe.

Einwirkung von Kali auf die Benzolsulfonsäure.

1. Versuch. — Es wurde auf ein Molekül $C_6H_5SO_3K$ ein Molekül KOH angewandt, die concentrirte Lösung beider in eine Retorte gebracht und diese etwa eine Stunde im Oelbade bis auf 251° erhitzt. Der zusammengesinterte und an den Wänden wenig gefärbte Retorteninhalt wurde mit dem Destillat vereinigt, das gebildete saure oder neutrale schwefligsaure Kali durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, die schweflige Säure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zerstört, letzterer durch Kochen im Rückflusskühler verjagt und nun der Phenolgehalt der Flüssigkeit auf titrimetrischem Wege mittelst Bromwassers bestimmt.

Es waren angewandt:

2,61 Grm. KOH = 1 Mol.
9,50 „ $C_6H_5SO_3K$ = 1 Mol.[1])

Der Versuch wurde bei 253° unterbrochen. Die Lösung der Schmelze erforderte 109,97 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0458. Dies entsprach 0,9863 Grm. Phenol, und da die Rechnung 4,283 Grm. erforderte, so waren 23,03 % der berechneten Menge gebildet.

In den Versuchen 2—6 wurden auf ein Molekül benzolsulfonsaures Kali zwei Mol. Kali angewandt:

$$C_6H_5SO_3K + 2KOH = C_6H_5OK + K_2SO_4 + H_2O.$$

2. Versuch. — Dieser, wie alle, bei denen es nicht anders bemerkt ist, wurde im Silbertiegel angestellt und ebenso gleichmässig bei allen das oben beschriebene Verfahren zur Entfernung der schwefligen Säure angewandt.

3,9 Grm. KOH (2 Mol.) und 6,86 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 210° erhitzt, gaben eine staubig trockne, grünlich gefärbte, ungeschmolzene Masse. Die Lösung, frei von SO_2, erforderte 9,02 Ccm. Bromwasser vom Titer

---

1) Hier, wie auch ferner sind die angewandten Salze und Alkalien stets auf chemisch reine Substanzen, auf Grund oben angeführter Analysen, berechnet.

Digitized by Google

0,0368. Dies entsprach 0,2178 Grm. Phenol, somit 7,23 % der berechneten Menge (3,01 Grm.).

3. Versuch. — Bei Anwendung von 2,67 Grm. (2 Mol.) KOH und 4,51 Grm. (1 Mol.) $C_6H_5SO_3K$ und Erhitzung auf 221,5° war die Masse schon etwas erweicht. Die Lösung[1]) erforderte 59,64 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0360. Dies entsprach 0,4204 Grm. Phenol, 21,24 % der berechneten Menge (1,979 Grm.).

4. Versuch. — 3,4 Grm. KOH (2 Mol.) und 5,97 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 235° erhitzt, gaben eine geschmolzene Masse, deren Lösung 91,26 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0368 erforderten. Diesem entsprach eine Phenolmenge von 0,698 Grm., gleich 26,61 % der berechneten (2,623 Grm.).

5. Versuch. — 3,1 Grm. KOH (2 Mol.) und 5,50 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 259° erhitzt, gaben ebenfalls eine geschmolzene Masse, deren Lösung 246,8 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0360 entsprach, somit 1,739 Grm. Phenol, 72,09 % der berechneten Menge (2,412 Grm.) enthielt.

6. Versuch. — 2,3 Grm. KOH (2 Mol.) und 4,11 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 267° erhitzt, gaben eine geschmolzene Masse, deren Lösung 195 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0374 erforderte, somit 1,428 Grm. Phenol enthielt, 79,37 % der berechneten Menge (1,799 Grm.).

7. Versuch. — 5,0 Grm. KOH (4 Mol.) und 4,41 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 223° erhitzt, gaben eine ungeschmolzene Masse, welche gelöst 43,97 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0374 erforderte, somit 0,322 Grm. Phenol, d. h. 16,66 % der berechneten Menge (1,932 Grm.) enthielt.

8. Versuch. — 5,85 Grm. KOH (4 Mol.) und 5,09 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 236° erhitzt, gaben eine

---

[1]) Unter Lösung ist hier und im Folgenden immer die, wie im ersten Versuch beschrieben, von SO_2 befreite Flüssigkeit zu verstehen.

Digitized by Google

geschmolzene Masse, deren Lösung 67,08 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0444 erforderte, somit 0,583 Grm. Phenol, d. h. 26,1 % der berechneten Menge (2,233 Grm.) enthielt.

9. Versuch. — 5,59 Grm. KOH (4 Mol.) und 4,92 Grm. $C_6H_5SO_3K$ auf 255° erhitzt, schmolzen und erforderten gelöst 218,26 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0483, entsprechend 1,894 Grm. Phenol, d. h. 87,68 % der berechneten Menge (2,159 Grm.).

Der 10. und 11. Versuch wurden angestellt unter Anwendung von 6 Mol. Kali auf 1 Mol. benzolsulfonsaures Kali.

10. Versuch. — 5,1 Grm. KOH (6 Mol.) und 2,99 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.), auf 224° erhitzt, gaben eine ungeschmolzene Masse, deren Lösung 34,15 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,040 erforderte, somit 0,267 Grm. Phenol, d. h. 20,35 % der berechneten Menge (1,312 Grm.) enthielt.

11. Versuch. — 4,86 Grm. KOH (6 Mol.) und 2,84 Grm. $C_6H_5SO_3K$ (1 Mol.) auf 252° erhitzt, schmolzen und erforderten in Lösung 138 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0444, enthielten somit 1,199 Grm. Phenol, d. h. 96,23 % der berechneten Menge (1,246 Grm.).

II. Versuchsreihe.

Einwirkung von Natron auf die Benzolsulfonsäure.

12. Versuch. — 2,42 Grm. NaOH (2 Mol.) und 5,46 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.) auf 209° erhitzt, schmolzen nicht und erforderten in Lösung 3,13 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,045, enthielten somit 0,0261 Grm. Phenol, d. h. 0,91 % der berechneten Menge (2,851 Grm.).

13. Versuch. — 2,40 Grm. NaOH (2 Mol.) und 5,52 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.) auf 221° erhitzt, schmolzen nicht und erforderten gelöst 5,43 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0425, entsprechend 0,0452 Grm. Phenol, d. h. 1,57 % der berechneten Menge (2,886 Grm.).

Digitized by Google

14. Versuch. — 2,421 Grm. NaOH (2 Mol.) und 5,46 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.), auf 232° erhitzt, gaben eine halbgeschmolzene Masse, deren Lösung 9,8 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0424 erforderte und somit 0,0801 Grm. Phenol enthielt, d. h. 3,16 % der berechneten Menge (2,851 Grm.).

15. Versuch. — 2,64 Grm. NaOH (2 Mol.) und 5,95 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.), auf 281,5° erhitzt, gaben eine geschmolzene teigige Masse, deren Lösung 105,35 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0388 erforderte und somit 0,800 Grm. Phenol enthielt, d. h. 25,79 % der berechneten Menge (3,102 Grm.).

16. Versuch. — 5,18 Grm. NaOH (3 Mol.) und 8,09 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.), auf 291° erhitzt, gaben eine teigig geschmolzene Masse. Diese, gelöst, erforderte 111,9 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0424, entsprechend 0,9311 Grm. Phenol, d. h. 22,02 % der berechneten Menge (4,228 Grm.).

17. Versuch. — 8,11 Grm. NaOH (6 Mol.) und 6,01 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.), auf 221° erhitzt, schmolzen nicht, und erforderten in Lösung 7,26 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,03836, entsprechend 0,0545 Grm. Phenol, d. h. 1,72 % der berechneten Menge (3,17 Grm.).

III. Versuchsreihe.

Gleichzeitige Einwirkung von Kali und Natron auf die Benzolsulfonsäure.

In den Versuchen 18—22 sind auf ein Molekül Alkalisalz der Benzolsulfonsäure zwei Moleküle Alkali verwandt, und zwar derart, dass Kali und Natron in der Gesammtmischung im einfachen Verhältniss ihrer Molekulargewichte vorhanden waren, z. B.

3 Mol. KOH
1 „ NaOH
2 „ $C_6H_5SO_3Na$.

In Versuch 23 sind auf ein Mol. Alkalisalz vier Mol. Alkali verwandt; das Verhältniss zwischen Kali und Natron

ist auch hier ein gleiches. In Versuch 24 dagegen ist auf ein Mol. Natronsalz 3 Mol. Kali gerechnet.

Der Zweck dieser Versuchsreihe war, festzustellen, ob bei einer Mischung von Kali und Natron die Intensität ihrer Einwirkung in einfachem Verhältniss zur Summe ihrer Einzelwirkung steht, oder ob die Gegenwart eines von ihnen den Einfluss des andern um mehr als die Hälfte herabzudrücken vermag.

18. Versuch. — 3,69 Grm. KOH (3 Mol.), 0,88 Grm. NaOH (1 Mol.), 7,92 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (2 Mol.), auf 211° erhitzt, gaben eine ungeschmolzene Masse, deren Lösung 10,23 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,039 erforderte, entsprechend 0,0784 Grm. Phenol, d. h. 1,87 % der berechneten Menge (4,136 Grm.).

19. Versuch. — 3,34 Grm. KOH (3 Mol.), 0,799 Grm. NaOH (1 Mol.), 7,19 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (2 Mol.), auf 223° erhitzt, gaben eine ungeschmolzene Masse, deren Lösung 8,0 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,039 erforderte, somit 0,0611 Grm. Phenol enthielt, d. h. 1,63 % der berechneten Menge.

20. Versuch. — 3,60 Grm. KOH (3 Mol.), 0,857 Grm. NaOH (1 Mol.), 7,71 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (2 Mol.), auf 239° erhitzt, gaben eine eben erweichende Masse, welche, gelöst, 12,87 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0351 erforderte, entsprechend 0,0886 Grm. Phenol, d. h. 2,19 % der berechneten Menge (4,028 Grm.).

21. Versuch. — 2,7 Grm. KOH (3 Mol.), 0,65 Grm. NaOH (1 Mol.), 5,85 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (2 Mol.), auf 277° erhitzt, gaben eine geschmolzene, wenig gefärbte Masse, deren Lösung 174,5 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0351 erforderte, somit 1,199 Grm. Phenol enthielt, d. h. 39,25 % der berechneten Menge (3,055 Grm.).

22. Versuch. — 4,41 Grm. KOH (3 Mol.), 1,11 Grm. NaOH (1 Mol.), 10,74 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (2 Mol.), auf 360° erhitzt, gaben eine geschmolzene, etwas gefärbte Masse, deren Lösung 418,6 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,039 erforderte, somit 3,196 Grm. Phenol enthielt, d. h. 64,76 % der berechneten Menge (4,135 Grm.).

Digitized by Google

23. Versuch. — 3,96 Grm. KOH (5 Mol.), 1,69 Grm. NaOH (3 Mol.), 5,07 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (2 Mol.) auf 221° erhitzt, gaben eine ungeschmolzene Masse, deren Lösung 11,30 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0389 erforderte, somit 0,0861 Grm. Phenol enthielt, d. h. 3,25 % der berechneten Menge (2,647 Grm.).

24. Versuch. — 3,33 Grm. KOH (3 Mol.) und 3,56 Grm. $C_6H_5SO_3Na$ (1 Mol.) auf 257° erhitzt, gaben eine geschmolzene Masse, deren Lösung 187,92 Ccm. Bromwasser vom Titer 0,0389 erforderte. Dem entsprach 1,454 Grm. Phenol, d. h. 75,99 % der berechneten Menge (1,914 Grm.).

Zusammenstellung obiger Versuche.

I. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle KOH	$C_6H_5SO_3K$	Temperatur.	Gebildetes Phenol.
1	1	1	253°	23,03 %
2	2	1	210	7,23 „
3	2	1	221,5	21,24 „
4	2	1	235	26,61 „
5	2	1	259	72,09 „
6	2	1	267	79,37 „
7	4	1	223	16,61 „
8	4	1	236	26,10 „
9	4	1	255	87,68 „
10	6	1	224	20,35 „
11	6	1	252	96,23 „

II. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle NaOH	$C_6H_5SO_3Na$	Temperatur.	Gebildetes Phenol.
12	2	1	209°	0,91 %
13	2	1	221	1,57 „
14	2	1	232	3,16 „
15	2	1	281,5	25,79 „
16	3	1	291	22,02 „
17	6	1	221	1,72 „

Digitized by Google

III. Reihe.

Nummer des Versuchs.	Zahl der Moleküle			Temperatur.	Gebildetes Phenol.
	KOH	NaOH	$C_6H_5SO_3Na$		
18	3	1	2	211°	1,87 %
19	3	1	2	223	1,63 „
20	3	1	2	239	2,19 „
21	3	1	2	277	39,25 „
22	3	1	2	360	64,76 „
23	5	3	2	221	3,25 „
24	3	—	1	257	75,99 „

Bei Vergleichung obiger Zahlen bemerkt man, dass ich mich bemüht habe, um correspondirende Resultate zu erhalten, für alle drei Versuchsreihen und die verschiedenen Molekularverhältnisse bei denselben möglichst gleiche Temperaturen inne zu halten. Man ist daher wohl berechtigt, folgende Schlüsse zu ziehen.

Die intensivste Phenolbildung aus der Benzolsulfonsäure findet bei ausschliesslicher Anwendung von Kali statt, und es wächst dabei die Menge des gebildeten Phenols proportional der Temperatur und der Quantität des Kali.[1])

Diese Umsetzung geht bei Anwendung von Natron unter sonst gleichen Bedingungen in ungemein geringerem Maasse vor sich, steigert sich jedoch auch mit erhöhter Temperatur und vermehrtem Natronzusatz; bei gleichzeitiger Einwirkung von Kali und Natron wird allerdings die Menge des gebildeten Phenols etwas grösser, als bei alleiniger Anwendung von Natron, jedoch steht sie weit hinter der zu erwartenden mittleren Ausbeute zurück, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

---

[1]) Es ist denkbar, dass das überschüssig zugesetzte Kali nur mechanisch, als Verdünnungsmittel wirkt, einerseits die Reaction erleichternd, andererseits Ueberhitzungen vorbeugend.

Digitized by Google

Vers.-No.	Temperatur.	Ber. mittlere Ausbeute.	Gebildet.
18	ca. 210°	4,14 %	1,87 %
19	„ 220°	11,40 „	1,63 „
21	„ 275°	52,58 „	39,25 „

Temperatur und erhöhter Alkalizusatz wirken hier ebenfalls wie oben.

Wird die Menge des Kali vermehrt, die des Natron verringert, so nimmt die Quantität des gebildeten Phenols ganz erheblich zu (vergl. Versuche 21 und 24).

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe[1];

von

Prof. **von Nägeli.**

Die bisherigen chemischen Untersuchungen der Bierhefe lassen noch viel zu wünschen übrig, indem sie uns theils ein unvollkommenes, theils auch ein wenig Vertrauen erweckendes Bild der Zusammensetzung geben. Die neueren Angaben, wonach der Cellulosegehalt blos 17,8—19,2 Proc. (nach Pasteur), sogar blos 12—14 Proc. (nach Liebig) der Trockensubstanz und der Fettgehalt 2 Proc. oder wenig mehr ausmachen sollte, steht im Widerspruch mit der mikroskopischen Beobachtung, welche für die Membran etwa den doppelten Betrag der Pasteur'schen Angabe und für das Fett in älteren Zellen mehr als den doppelten Betrag verlangt.

Da alle Fragen, welche die Gährung betreffen, an die physiologischen Functionen der Gährungszellen anknüpfen, und da diese ohne genaue Kenntniss der chemischen Be-

---

[1]) Aus den Sitzungsberichten der Königl. Bayerschen Akademie der Wissensch., mathem. physik. Classe, Mai 1878.

Digitized by Google

schaffenheit unmöglich erkannt werden können, so schien eine abermalige Aufnahme der chemischen Untersuchung mit vorzüglicher Berücksichtigung der physiologischen Gesichtspunkte geboten.

Die Schwierigkeit der Hefeanalysen, wenn es sich nicht um die Elemente, sondern um die Verbindungen handelt, besteht darin, dass die Zellen wegen ihrer Kleinheit auf keine Weise zerrieben, zerrissen oder zum Platzen gebracht und dadurch Inhalt und Membran auf mechanische Weise getrennt werden können. Der einzige Weg, der Aufschluss zu geben vermag, besteht darin, durch verschiedene Mittel lösliche Verbindungen auszuziehen und durch nebenhergehende mikroskopische Untersuchung die Veränderungen an den Zellen festzustellen.

Zunächst wurden zwei bisher nicht angewendete Mittel in Angriff genommen. Da vielfache Beobachtungen gezeigt hatten, dass die Hefezellen mit dem Altwerden von selbst nahezu ihren ganzen Inhalt verlieren, so wurden dieselben mit einer hinreichenden Menge Wasser mehr als 1 Jahr lang stehen gelassen, wobei das Wasser einen Zusatz von 1 Proc. Phosphorsäure erhielt, um die Spaltpilze und ihre verderbliche Wirkung auszuschliessen. Diese starke Ansäuerung verlangsamte aber auch den Lebensprocess der Zellen sehr stark, so dass schliesslich nicht mehr als 37,4 Proc. der Trockensubstanz in Lösung gegangen waren.

Das andere bisher nicht benutzte Mittel bestand in dem Kochen mit Wasser. Die Hefe wurde 11 Mal nach einander mit Wasser, im Ganzen während einer Dauer von 20 Tagen, gekocht. Die Zellen gaben bei dieser Behandlung etwa die Hälfte ihrer Trockensubstanz an das Wasser ab.

Diese beiden Untersuchungen wurden von dem Adjuncten des pflanzenphysiologischen Instituts Otto Heinrich begonnen, und nachdem derselbe wegen Krankheit austreten musste, von Dr. Oscar Loew fortgesetzt und zu Ende geführt.

In den von der lebenden Hefe in verdünnter Phosphor-

Digitized by Google

säure ausgeschiedenen, sowie in den aus den todten Zellen durch Kochen ausgezogenen Stoffen befand sich ein Kohlenhydrat, welches zu den Pflanzenschleimen gehört und als Sprosspilzschleim bezeichnet werden kann. Derselbe macht sammt der Pilzcellulose etwa 37 Proc. der Trockensubstanz untergähriger Bierhefe aus.

Die nächste und wichtigste Frage ist nun die, wie der Pilzschleim in den Hefenzellen vorkomme. Man möchte wohl vermuthen, dass er dem Inhalte angehöre. Dies ist mir aber durchaus unwahrscheinlich; ich bin vielmehr der Ansicht, dass er aus der Membran stamme, womit ich aber nicht sagen will, dass er als solcher in derselben enthalten sei. Die Zellmembranen wie die Stärkekörner bestehen aus abgestuften physikalischen (d. h. micellaren) Modificationen der nämlichen chemischen Verbindungen; Endglieder dieser Reihen sind Pflanzenschleim, Gummi, Dextrin. Durch Lösungsmittel (kochendes Wasser, verdünnte Säuren, Fermente etc.) werden zuerst die leichter, bei längerer Einwirkung nach und nach die schwieriger löslichen angegriffen. Nur ein sehr kleiner Theil mag schon als Pilzschleim in der Zellmembran enthalten sein.

Für diese Auffassung spricht schon die ungleiche Menge von Pilzschleim, welche man bei verschiedener Behandlung erhält, womit dann auch die ungleiche Menge der gefundenen Cellulose in Beziehung, und zwar im umgekehrten Verhältnisse zur Menge des Schleimes steht. Pasteur erhielt durchschnittlich nur 18,5 Proc., Liebig noch weniger, Payen dagegen 29,4 Proc. Cellulose. Ich glaube, dass die Zellmembran der Hefenzellen, lange genug mit Wasser gekocht, vollständig in Schleim umgewandelt würde. Bei zwanzigtägigem Kochen wurde bis zuletzt Schleim ausgezogen, aber in immer kleineren Mengen.

Der Pilzschleim ist löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Wenn man Pflanzenzellen in die noch warme Lösung bringt, so treten keine diosmotischen Erscheinungen ein. Beim Eintrocknen der Lösung beobachtet man das Nämliche, wie bei einer reinen Gummi- oder Dextrinlösung; die darin liegenden Algenzellen (Spirogyra

etc.) verhalten sich gerade so, als ob sie an der Luft eintrockneten. Der Pilzschleim geht also diosmotisch nicht durch Zellmembranen hindurch. Durch diesen Umstand wird es ebenfalls einigermaassen unwahrscheinlich, dass derselbe im Inhalte sich befinde. Doch darf man daraus nicht etwa geradezu die Unmöglichkeit folgern, dass der Schleim beim Kochen oder in verdünnter Säure die Zellen verlassen könne. Es kommt ja mehrfach vor, dass colloide Stoffe in wässriger neutraler Lösung nicht diosmiren, wohl aber in sauren oder alkalischen Lösungen.

Muss aber der Schleim aus anderen Gründen als ein durch die Lösungsmittel aus der Membran gebildetes Produkt betrachtet werden, so ist der Vorgang leicht verständlich. Das heisse Wasser oder die verdünnte Säure bringt einzelne Partieen der Membran zum Aufquellen, und der so gebildete Schleim wird mechanisch aus der Membran herausgepresst und vertheilt sich als Lösung in der umgebenden Flüssigkeit.

Man könnte bei oberflächlicher Betrachtung der Meinung sein, dass die äusserst dünne Membran der Hefenzellen nicht 37 Proc. der ganzen Trockensubstanz enthalten könne. Die genauere Ueberlegung zeigt indess, dass es nicht wohl anders sein kann. Die frischen Hefenzellen enthalten im Ganzen 83 Th. Wasser und 17 Th. Substanz.[1]) Nur wenige derselben sind ganz mit weichem Plasma erfüllt; bei der Mehrzahl befindet sich in dem Plasma eine mit Wasser gefüllte Vacuole oder auch neben wässriger Zellflüssigkeit ein körniger Plasmainhalt. Aus optischen Gründen, welche sich aus der Vergleichung von jüngeren mit Inhalt erfüllten mit alten inhaltslosen Zellen ergeben, sowie aus dem Umstande, dass die Membran der Bierhefezellen chemischen Auflösungsmitteln einen verhältnissmässig

---

[1]) Nach einem eigens hierfür angestellten Versuch von Dr. Walter Nägeli, welcher eine kleine Menge einer ganz reinen Hefe durch 18 Stunden langes Stehenlassen auf dem Filter vollständig von dem anhängenden Wasser befreite und dann von 8,29 Grm. feuchter Masse, welche bei 100^0 getrocknet wurde, 1,41 Grm. (somit 17 Proc.) Substanz erhielt.

Digitized by Google

starken Widerstand leistet und sich dadurch als ziemlich dicht erweist, möchte ich schliessen, dass die Membran in der Raumeinheit ziemlich mehr Substanz enthalte als der durchschnittliche Inhalt. Es dürften sich die 83 Proc. Wasser der Hefe so auf Inhalt und Membran vertheilen, dass auf jenen 86, auf diese 75 Proc. kommen, so dass die Membran 3 Mal, der Inhalt 6 Mal so viel Wasser enthält, als Substanz. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich die Dicke der Membran einer 10 Mik. ($^1/_{100}$ Mm.) grossen Bierhefenzelle zu 0,45 Mik. ($^1/_{2200}$ Mm.), so dass sie also nur den 22. Theil des Zellendurchmessers (den 11. Theil des Radius) ausmacht.

Die untersuchte Bierhefe war ziemlich arm an Stickstoff (7,5—8 Proc. der aschenhaltigen Trockensubstanz). Eine sehr stickstoffreiche Oberhefe (mit fast 12 Proc. Stickstoff), die fast ganz aus jungen, mit Plasma erfüllten Zellen besteht, enthält gegen 75 Proc. Albuminate und wenig mehr als 20 Proc. Cellulose und Pilzschleim. Die Membrandicke kann hier unter der obigen Annahme kaum 0,2 Mik. ($^1/_{5000}$ Mm.), also kaum den 50. Theil des Zellendurchmessers betragen.

Nehmen wir aber an, dass Membran und Inhalt gleich wasserhaltig seien, was sicher für die stickstoffärmere und ältere Hefe nicht richtig ist, so würde bei der Hefe mit 7,5—8 Proc. Stickstoff auf einen Zellendurchmesser von 10 Mm. die Wanddicke 0,8 Mik. ($^1/_{12,5}$ des Durchmessers) bei der Hefe mit fast 12 Proc. Stickstoff kaum 0,4 Mik. ($^1/_{25}$ des Durchmessers) ausmachen.

Es ist nun zwar aus optischen Gründen unmöglich, genau die Dicke einer sehr dünnen Zellmembran zu bestimmen. Vielfache Uebung und Vergleichung von Objecten, die eine sichere Messung zulassen, mit solchen, wo dies nicht mehr möglich ist, erlauben indess eine annähernde Schätzung. Diese ist bei inhaltslosen Hefenzellen und bei solchen mit körnigem Inhalte möglich, und zeigt uns, dass die Zellmembran unmöglich noch dünner, somit ihr Gehalt an Substanz noch geringer angenommen

Digitized by Google

werden darf, als es bei den vorstehenden Berechnungen geschehen ist.

Nach dieser Auseinandersetzung glaube ich es als im höchsten Grade wahrscheinlich aussprechen zu können, dass der in den Auszügen befindliche Pilzschleim aus der Membran stammt, und dass in dem Inhalte keine Kohlenhydrate in nennenswerther Menge enthalten sind, da eine Glykoseform nur in Spuren vorkommt.[1])

Ueber den Pilzschleim der Sprosshefe bemerke ich noch, dass derselbe aus der heissen Lösung sich in mikroskopischen Kugeln von sehr ungleicher Grösse ausscheidet. Dieselben enthalten sehr viel Wasser, da sie das Licht wenig stärker brechen, als das umgebende Wasser. Unter dem Polarisationsmikroskop erweisen sie sich als einfach brechend, was möglicher Weise nur eine Folge ihres grossen Wassergehaltes ist. Jod färbt die Schleimkugeln braunroth, während die Zellmembran nicht gefärbt wird; es verhält sich damit wie mit der farblosen Stärkemodification (Amylocellulose), welche nach dem Auflockern in Amylodextrin ebenfalls auf Jod reagirt. Wenn man zu den Schleimkugeln etwas Säure oder ein saures Salz (Weinstein) bringt, so lösen sie sich wieder. Dies ist auch mit den durch Jod gefärbten Kugeln der Fall. Diese fliessen unter dem Mikroskop zuerst in grössere Tropfen zusammen, verändern je nach den Strömungen in der Flüssigkeit ihre Gestalt und verschwinden dann gänzlich.

Die Zellmembran der Essigmutter (Mycoderma) und der übrigen gallert- oder schleimartigen Spaltpilze schwankt rücksichtlich der Weichheit zwischen der Cellulose und dem Pilzschleim der Sprosshefe. Es besteht jedoch zwischen der Membran der Spaltpilze und derjenigen der Sprosspilze nicht blos eine gradweise, sondern eine quali-

[1]) Schützenberger (die Gährungserscheinungen 1876) sagt ohne ersichtliche Motivirung: „Ist dieses Gummi nicht bereits fertig gebildet in der frischen Hefe enthalten, so kann es nur dadurch entstanden sein, dass ein zusammengesetzter Körper aus der Familie der Glykoside zersetzt worden ist, oder dass ein unlösliches Kohlenhydrat, das jedoch nicht Cellulose ist, eine moleculare Umsetzung erfahren hat.“

Digitized by Google

tative Verschiedenheit, indem die Cellulose der Sprosspilze gegen Kupferoxydammonium eine grössere, gegen Säuren und heisses Wasser eine geringere Widerstandsfähigkeit zeigt, als diejenige der Spaltpilze.

Wir müssen also die Sprosspilzcellulose von der Spaltpilzcellulose und demzufolge auch den Sprosspilzschleim von dem Spaltpilzschleim unterscheiden. Den Spaltpilzschleim (Milchsäuregummi, Gährungsgummi) finden wir bei vielen Spaltpilzvegetationen, am schönsten und reichlichsten bei der sogenannten schleimigen Gährung. Er bildet hier aber, wie auch bei allen übrigen Spaltpilzvegetationen, keine Lösung; auch ist er sicher kein Gährungsprodukt, wie man bis jetzt irrthümlich angenommen. Der Schleim, der bei der Mannit- und Milchsäuregährung zuweilen entsteht, ist nichts anderes, als die sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er bildet grössere und kleinere Massen, deren Abgrenzung gegen das Wasser man zuweilen ziemlich deutlich sieht, und deren Anwesenheit oft sehr schön daran erkannt wird, dass die aufsteigenden Gasblasen im Wasser (neben den Schleimmassen) sich rasch, sowie sie aber in eine Schleimmasse gerathen, sehr langsam bewegen, manchmal selbst darin stecken bleiben.[1])

Unter den stickstofflosen Verbindungen des Inhalts nimmt das Fett die erste Stelle ein. Die bisherigen Angaben über die Menge desselben waren allgemein zu gering. Die Behandlung der Bierhefe mit concentrirter Salzsäure, welche die Membran zerstört und das Fett in Fettsäuren überführt, ergiebt beispielsweise 3 Mal so viel Fett als Kochen mit Aether. Dass beim Kochen mit Weingeist oder Aether das Fett nur langsam und unvollständig ausgezogen wird, dürfte wohl darin seinen Grund haben, dass Membran und Plasma, welche das Fett einschliessen, im wasserfreien Zustande die genannten Flüssigkeiten

[1]) Ob das „Gährungsgummi“ (die schleimige Cellulose der Spaltpilze) identisch ist mit dem aus den Runkelrüben erhaltenen Dextran, bleibt vor der Hand zweifelhaft und ist wohl nur für den Fall wahrscheinlich, als das letztere ein Produkt „schleimiger Gährung“ sein sollte.

Digitized by Google

schwer durchgehen lassen, und weil die einen Fettpartieen besser umhüllt und geschützt sind, als die anderen. Es ist aber wahrscheinlich, dass eine hinreichend lange Behandlung mit Alkohol und Aether das Fett zuletzt vollständig ausziehen würde.

Wenn der Cellulosegehalt und der Fettgehalt (jener mit 37, dieser mit 5 Proc.) von der Elementaranalyse einer Hefe mit 7,5—8 Proc. Stickstoff abgezogen werden, so bleibt ein Rest, welcher ziemlich gut mit der Zusammensetzung der Albuminate übereinstimmt. Das Plasma der Bierhefenzellen muss also fast gänzlich aus Albuminaten bestehen. Die chemische Untersuchung, soweit sie überhaupt bis jetzt möglich ist, bestätigt diesen Schluss vollkommen.

Die Peptone machen nur etwa 2 Procente des Inhalts aus. Bei der Involution der Zellen wird aber bis zum wirklichen Absterben derselben die ganze oder beinahe ganze Menge der Albuminate als Peptone ausgeschieden; ebenso werden die Albuminate durch fortgesetztes Kochen nach und nach in Peptone übergeführt und ausgezogen.

Bemerkenswerth ist, dass das Nämliche auch durch Pepsin und dann in kürzerer Zeit erreicht wird. Frische lebende, so wie durch Kochen getödtete Bierhefe in salzsaurer Pepsinlösung giebt bei der Temperatur des Brütkastens (ungefähr 35^0) ihre Albuminate nach und nach als Peptone ab. Diese Wirkung ist zugleich die beste Entscheidung für die noch streitige Frage, ob Pepsin durch Membranen diosmire. Man könnte zwar die Vermuthung hegen, dass die Salzsäure allein in die Zellen eindringe und die Umwandlung ausführe. Um darüber Gewissheit zu erlangen, wurden gleichzeitige Controlversuche angestellt, indem sowohl lebende als getödtete Hefe in der nämlichen salzsauren, aber pepsinfreien Lösung neben dem eigentlichen Versuch sich im Brütkasten befand. Dieselbe gab fast keine stickstoffhaltigen Verbindungen an das Wasser ab. Aus diesen Thatsachen ergiebt sich mit vollständiger Gewissheit, dass Pepsin in salzsaurer Lösung durch Pflanzenzellmembranen diosmirt, und es dürfte wohl

Digitized by Google

die Angabe von Wittich, dass Pepsin nur bei Gegenwart von freien Säuren durch Membranen hindurchgehe, allgemein richtig sein.

Die Hefenzellen scheiden die Albuminate, die sie verlieren, nicht vollständig als Peptone aus. Ein sehr kleiner Theil derselben wird in Ferment (Invertin) umgewandelt. Ein anderer kleiner Theil erfährt eine andere Zersetzung, wie sich aus den geringen Mengen von Leucin, Guanin, Xanthin und Sarkin ergiebt, die in dem mit Hefe gestandenen säurehaltigen Wasser gefunden wurden. Die letzteren Verbindungen sind durch die Einwirkung des Sauerstoffs entstanden und als Produkte der Respiration zu betrachten. Als solche bilden sie sich innerhalb der Zellen und gehören vorübergehend dem Zelleninhalt an. In sauren Flüssigkeiten werden auch Albuminate als solche in geringer Menge ausgeschieden.

Es ist nun möglich, sich eine Vorstellung von dem chemischen Verhalten der Hefenzellen zu machen. Untergährige Bierhefe mit nahezu 8 Proc. Stickstoff hat beispielsweise folgende chemische Zusammensetzung:

Cellulose mit Pflanzenschleim (die Zellmembran bildend)	37
Proteïnstoffe:	
a) gewöhnliches Albumin	36
b) leicht zersetzbarer, glutencaseïnartiger P.	9
Peptone, durch Bleiessig fällbar	2
Fett	5
Asche	7
Extractivstoffe etc.	4
	100

Unter dem mit 4 Proc. aufgeführten Rest befinden sich durch Bleiessig nicht fällbare Extractivstoffe, worunter ein peptonartiger Körper; — ferner geringe Mengen von Invertin, Leucin und Traubenzucker, noch geringere Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure, Cholesterin, Guanin, Xanthin, Sarkin und wahrscheinlich Inosit, endlich Spuren von Alkohol.

Verschiedene irrthümliche Angaben über Verbindungen, die in der Hefe vorkommen sollen, sind nach den vorstehenden Untersuchungen zu berichtigen. So fällte

Digitized by Google

Schlossberger aus dem Auszug mit schwacher Kalilauge durch Neutralisiren mit Säure einen stickstoffarmen Körper, in welchem Schützenberger sein Hemiproteïn zu erkennen glaubt. Der Niederschlag musste nach der stattgehabten Procedur ein Gemenge von Pilzschleim und Albuminaten sein. — Verschiedene Forscher geben an, dass der wässrige Auszug (selbst wenn die Hefe mit Eiswasser ausgewaschen wird) ansehnliche Mengen von Tyrosin und Leucin enthalte. Es sind dies Produkte der Fäulniss, welche aus den von den Hefezellen ausgeschiedenen Peptonen stammen.

Bezüglich der angeführten, die Hefe zusammensetzenden Stoffe giebt es keine constanten Verhältnisse. Die Menge, in der jeder einzelne Stoff vorkommt, wechselt einmal nach dem Alterszustande, in welchem sich die Hefe befindet, ferner nach allen äusseren Einflüssen, welche auf dieselbe einwirken.

Was den Alterszustand betrifft, so finden sich zwar fast in jeder Hefe alle Stadien von den jüngsten bis zu den ältesten abgestorbenen Zellen. Aber gewöhnlich überwiegt ein Stadium ganz bedeutend und verleiht der Hefe ihren bestimmten Charakter. Im Allgemeinen zeichnet sich die jugendliche Hefe durch einen grossen Gehalt an Albuminaten und Asche, die alterige (s. v. v.) durch einen grossen Gehalt von Cellulose und Fett aus.

Die hier folgenden Untersuchungen sind von Dr. Oscar Loew redigirt. Die dazu verwendete Hefe stammte aus der Grossbrauerei von Gabriel Sedelmayr, welche mit dankenswerther Bereitwilligkeit möglichst reines Material zur Verfügung stellte.

1. In Weingeist lösliche Bestandtheile der Hefe.

Da Hefe an 50—60procentigen Weingeist durchschnittlich etwa 15 Procent ihres Trockengewichts abgiebt, so wurde eine Untersuchung dieser Bestandtheile vorgenommen. 2,5 Kilogramm Hefeschlamm, der auf dem Filter das anhängende Wasser verloren hatte und 16—18 Proc.

Digitized by Google

Trockensubstanz enthielt, wurden mit 2 Liter Alkohol von 95 Proc. 2 Tage unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen, dann mehrere Stunden bei 60—65° digerirt, abfiltrirt, der Filterinhalt nochmals mit 1,5 Liter Alkohol bei 60° behandelt und beide Filtrate vereinigt. Diese schieden beim Erkalten einen flockigen Körper aus, von welchem nach dem Abdestilliren des Alkohols noch mehr erhalten wurde, und welcher, vom anhängenden Fett durch Schütteln mit Alkohol und Aether befreit, nach dem Trocknen 37,72 Grm. wog (circa 9 pCt. der trocknen Hefe).

Seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist nicht bedeutend und nimmt noch mehr mit dem Trocknen ab. Beim Erhitzen verbreitet er den Geruch verbrennenden Horns. Die wässrige Lösung giebt mit Salpetersäure gelbe Flocken, mit Sublimat, Ferrocyankalium und Essigsäure, sowie Bleiessig geringe Niederschläge, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen beim Erhitzen mit etwas Kalinitrit sich röthenden Niederschlag und liefert mit alkalischer Kupferoxydlösung eine violette Färbung. In alkalischen Flüssigkeiten löst er sich leicht und Säuren fällen ihn daraus in Flocken. Bei längerer Berührung mit schwacher Kalilösung (1—2procentige genügt) erleidet er eine, wenn auch wenig weit gehende Zersetzung unter Abgabe von Schwefelwasserstoff, leicht mit Bleipapier beim Ansäuern der Flüssigkeit erkennbar.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass dieser Körper zu den Proteïnstoffen zählt, und zwar erinnert seine Löslichkeit in heissem Weingeist sehr an das von Ritthausen in den Getreidearten aufgefundene Glutencaseïn, dem er sich auch in seinen übrigen Eigenschaften nähert. Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher er sogar ohne Temperaturerhöhung durch sehr verdünnte Kalilösung eine Schwefelwasserstoffabspaltung erfährt; er unterscheidet sich dadurch von der Hauptmasse des Hefealbuminats, welches unter denselben Bedingungen viel beständiger ist und sich auf's Engste an das Eieralbumin anschliesst.[1])

---

[1]) Hieraus wird wohl die Angabe Schlossberger's erklärlich, dass das Albuminat der Hefe sich durch besonders leichte Zersetzbarkeit

Nach Ausscheidung dieses Proteïnstoffes aus dem weingeistigen Hefeextract wurde die mit Barytwasser neutralisirte Flüssigkeit mit Bleiessig gefällt (p). Das Filtrat nach Ausfällung des Bleies und Baryts eingedampft, gab eine bräunliche hygroskopische, im Geruch an Brodrinde und Fleischextract erinnernde, in starkem Alkohol theilweise lösliche Masse, welche viel essigsaures Kali — aus Zersetzung der Hefephosphate mit Bleiessig hervorgegangen — enthielt. Nach Entfernung des grössten Theiles des Kali mittelst Schwefelsäure und Alkohol fiel auf Zusatz von Aether-Alkohol ein zäher Syrup aus, der im Wesentlichen aus Pepton bestand, und zwar dem sogenannten c-Pepton Meissner's; denn Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung fällte ihn nicht, während Millon's und die sogenannte Biuret-Reaction über die Natur des Körpers keinen Zweifel aufkommen liessen. Weder durch Kochen mit Kupferoxydhydrat, noch durch partielle Fällung mit Quecksilberoxydacetat konnten krystallisirbare Beimengungen aufgefunden werden; Glutaminsäure und Asparaginsäure waren sicherlich nicht vorhanden.

Die von dem erwähnten Syrup abgegossene alkoholisch-ätherische Flüssigkeit liess bei längerem Stehen eine geringe Menge eines weisslichen Pulvers fallen, das sich als reines Leucin erwies. Das Filtrat hiervon der Destillation unterworfen, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und dann mit viel Aether versetzt, schied einen bräunlichen Syrup (s) aus, während die ätherische Schichte beim Verdunsten einen zähflüssigen, nicht trocknenden Rückstand lieferte, der beim Erhitzen den specifischen Acroleïngeruch

---

auszeichne (Ann. Chem. Pharm. 80) und schon bei Behandlung mit verdünnter Kalilösung den Schwefel und einen Theil des Stickstoffs verliere; er hatte in seinem alkalischen Auszug wohl vorzugsweise jenes leicht zersetzbare glutencaseïnartige Albuminat. Säuren fällten daraus einen Körper mit nur 13,9 pCt. N. Ich habe nach Entfernung jenes Körpers mit verdünntem Kali einen Körper der Hefe entzogen, der durch Neutralisation der Lösung mit Salzsäure gefällt, noch 15,30 pCt. N enthielt (0,230 Grm. gaben 0,248 Pt) und mindestens so beständig war, wie Eieralbumin.

Digitized by Google

entwickelte, also auf Glycerin als weiteren Bestandtheil deutete.

Der Syrup (s) wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, die mit Kali neutralisirte Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Letztere lieferte ausser einer geringen Menge Leucin im Wesentlichen Traubenzucker mit allen seinen charakteristischen Reactionen, während der Quecksilberniederschlag eine stickstoffreiche Materie enthielt, welche mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Ammoniak unlöslichen Niederschlag gab; die Menge dieses jedenfalls der Xanthingruppe angehörigen Körpers war für eine nähere Untersuchung zu gering.

Der oben erwähnte Bleiessigniederschlag (p) enthielt neben phosphorsaurem Bleioxyd 10,1 Grm. organische Materie. Nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Entfernung der Phosphorsäure mit Aetzbaryt lieferte das Filtrat nach dem Einengen einen feinpulverigen Absatz, der im Wesentlichen aus einem Barytsalz bestand. Mit Salzsäure versetzt, nimmt Aether beim Schütteln Bernsteinsäure auf; ihre Menge betrug 0,16 Grm.[1])

Die vom bernsteinsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Alkohol einen voluminösen Niederschlag, der sich im Wesentlichen aus einer Pepton-Baryt-Verbindung bestehend erwies. Die ganze Menge des in frischer Hefe vorhandenen Peptons übersteigt nicht 2 Proc. Die Untersuchung ergab also Pepton, Bernsteinsäure, Leucin, Traubenzucker, Glycerin und ein in Alkohol lösliches Albuminat.

2. In Aether lösliche Bestandtheile der Hefe.

Ausser einer kurzen Bemerkung Hoppe-Seyler's in einer Abhandlung „Ueber die Constitution des Eiters“[2]),

---

[1]) Dieses würde 0,04 pCt. der trocknen Hefe entsprechen, möglicherweise erreicht aber der Gehalt daran das Doppelte. Die hier eingeschlagene Untersuchungs-Methode ist qualitativer Art und war nicht auf quantitative genaue Bestimmungen der in so kleinen Mengen vorhandenen Bestandtheile gerichtet.

[2]) Med.-chem. Untersuchungen, Heft 4, S. 500.

Digitized by Google

dass Aether ausser Fett noch Cholesterin und Lecithin aus der Hefe aufnehme, findet sich in der Literatur keine weitere Angabe hierüber, weshalb Versuche angestellt wurden, die nun ergaben, dass wohl Cholesterin, aber nicht Lecithin[1]) zu den Hefebestandtheilen gehört.

Schüttelt man Hefeschlamm mit dem gleichen bis doppelten Volum Aether, so bildet sich ein breiförmiges Gemenge, aus welchem sich auch nach mehrtägigem Stehen nichts absondert. Nur durch Zugabe von Alkohol lässt sich eine Abscheidung der ätherischen (alkoholhaltigen) Schichte bewerkstelligen. Destillirt man aus letzterer den Aether ab, so giebt der alkoholische Rückstand weder direct, noch nach weiterem behutsamem Concentriren Reactionen auf Lecithin und eben so wenig nach Kochen mit Aetzbaryt und Extrahiren des eingedunsteten, von letzterem mittelst Kohlensäure befreiten Filtrats mit Alkohol — solche auf Neurin.

Ein Theil des alkoholischen Destillationsrückstandes mit alkoholischer Platinchlorid-Lösung versetzt, gab nach eintägigem Stehen keine Spur einer Lecithinverbindung; der gebildete geringe Niederschlag enthielt eben so wenig Neurin, ein so charakteristisches Spaltungsprodukt des Lecithins, sondern bestand aus Kaliumplatinchlorid, herrührend von phosphorsaurem Kali, das zu 4 pCt. und darüber in der Hefe enthalten ist und in kleiner Menge in die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit übergegangen war.

Der nach dem Abdestilliren des Aethers sich aus der alkoholischen Flüssigkeit abscheidende fettige Körper enthielt keine Spur einer organischen Phosphorverbindung, gab aber nach dem Verseifen und Ausschütteln mit Aether feine seideglänzende Nadeln von allen Reactionen des Chlolesterins.[2])

[1]) Der Nachweis des Lecithins auch in geringen Mengen ist nicht mit Schwierigkeiten verbunden, wie mir specielle Vorversuche mit der aus Dotter dargestellten Substanz ergaben.

[2]) Dieses besass einen schwachen, an Geranium und Bienenwachs erinnernden Beigeruch; die Menge entsprach 0,06 pCt. der trocknen Hefe.

Digitized by Google

Da nun möglicher Weise die Abwesenheit von Lecithin in jenem alkoholisch-ätherischen Auszuge darauf hätte zurückgeführt werden können, dass dieser Körper durch die feuchte Membran der Hefezelle schwierig diffundirt, so wurde einerseits lufttrockne Hefe der Extraction mit absolutem Alkohol unterworfen, andrerseits Hefeschlamm nach wiederholter Behandlung mit absolutem Alkohol (um möglichst viel Wasser zu entziehen) mit reinem Aether behandelt, allein auch diese Versuche führten zu keinem günstigeren Resultate.

3. Ueber die Bestimmung des Fettgehalts der Hefe.

Die Natur der plasmareichen Hefezelle führte mich zur Vermuthung, dass das Fett, dessen Gehalt zu 2—3 pCt. angegeben wird, mittelst der gebräuchlichen Methode der Aetherextraction nicht vollständig erhalten würde und die erhaltenen Zahlen zu niedrig seien. Eine genaue Bestimmung war nach meiner Ansicht nur nach vorhergehender Zerstörung der Zellmembran möglich. Der Versuch hat diese Voraussetzung völlig bestätigt; denn während scharf getrocknete Hefe bei anhaltender Behandlung mit kochendem Aether nur 1,85 pCt. flüssiges Fett lieferte, gab eine Portion desselben Materials nach vorheriger Behandlung mit concentrirter Salzsäure 4,6 pCt. Fettsäure, welche als Oelsäure angenommen = 5,29 · Fett entspricht.

Das Verfahren ist kurz folgendes:

Bei 100^0 getrocknete Hefe (etwa 2—3 Grm.) wird auf dem Wasserbade mehrere Male mit concentrirter Salzsäure abgedampft, die resultirende schwarze Masse mit Wasser auf dem Filter ausgewaschen, dann mit absolutem Alkohol erwärmt und nach dem Abfiltriren desselben mit Aether digerirt. Der alkoholische und ätherische Auszug werden vereinigt und der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Chloroform behandelt, die Lösung von der gewöhnlich nur geringen Menge ungelöster Substanz abfiltrirt und im tarirten Kölbchen das Chloroform abdestillirt. Die erhal-

Digitized by Google

tene Substanz ist nun kein fettsaures Glycerin mehr, sondern durch die verhältnissmässig grosse Menge Salzsäure in Freiheit gesetzte Fettsäure.[1])

Da diese ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Fett liefert, so besteht sie wohl zum grösseren Theile aus Oelsäure. Bei dem hohen Moleculargewicht der Fettsäuren im engeren Sinne und der verhältnissmässig kleinen Differenz mit dem der entsprechenden Glycerinverbindungen kommt eine nur geringe Beimengung von Palmitin- oder Stearinsäure kaum in Betracht; denn es liefern:

1 Theil Oleinsäure = 1,1518 Olein,
1 Theil Stearinsäure = 1,1461 Stearin,
1 Theil Palmitinsäure = 1,2644 Palmitin.

Wenn aber letztere Beimengungen in grösserer Menge vorhanden sind, so gebe man in ähnlichen Fällen einfach den Gehalt an Fettsäuren an, auf welchen ja ohnehin bei Fettbestimmungen der Hauptnachdruck beruht; kommt es auf den Vergleich mit dem durch Aether extrahirten Fett an, so verseife man letzteres ebenfalls.

4. Bemerkungen über das Invertin und „Nuclein" der Hefe.

Es wurden mehrere Versuche angestellt, die ungeformten Fermente der Hefezelle nach der von Hüfner für andere Fälle angegebenen Methode (Extraction mit Glycerin und Fällen des Auszugs mit Alkohol) darzustellen; es konnten indess ausser der Eigenschaft, Rohrzucker zu invertiren, keine anderen fermentativen Wirkungen an dem erhaltenen Präparate wahrgenommen werden. Bezüglich dieses Fermentes nun — dem sogenannten Invertin — wurde neuerdings von M. Barth[2]) eine Mittheilung gemacht. Er stellt es dar durch Extrahiren von scharf

1) Um zu entscheiden, ob der Fettsäure noch unverseiftes Fett beigemengt sei, wurden 0,096 Grm. mit alkoholischer Kalilösung behandelt, eingedampft und nach Versetzen mit Salzsäure mit Chloroform extrahirt; die Differenz betrug nur 0,002 Grm.

2) Ber. Berl. chem. Ges. März 1878.

Digitized by Google

getrockneter Hefe mit Wasser und Fällen des Auszugs mit starkem Alkohol. Bei dem nicht unbeträchtlichen Gehalte der Hefe an Pflanzenschleim musste dieser naturgemäss das so erhaltene Präparat verunreinigen, wofür nicht nur die auffallend geringe Inversionsfähigkeit, sondern auch der sehr niedrige Stickstoffgehalt — B. fand nur 6 pCt. — spricht.

Nach einer Angabe Hoppe-Seyler's[1]) kommt in der Hefe trotz des Mangels eines Zellkerns doch dieselbe Substanz vor, aus welcher die Kerne der Blut- und Eiterkörperchen bestehen und welche man „Nuclein" nannte. Trotzdem schon von mehreren Seiten die Individualität des Nucleins in Frage gestellt wurde, versuchte ich die von Hoppe für die Hefe gemachten Angaben zu prüfen. Nach Behandlung mit Aether, Alkohol und Kochsalzlösung — genau nach Hoppe's Verfahren — gab die Hefe an verdünntes Aetznatron einen durch Salzsäure fällbaren Körper ab, der sich bei genauer Prüfung in nichts von Eiweiss mit geringer Beimengung von phosphorsaurem Kalk und Magnesia unterschied. Bei dem beträchtlichen Gehalt der Hefe an Phosphaten kann eine geringe Verunreinigung mit „Phosphor", dessen Anwesenheit Hoppe zur Annahme des Nucleins in der Hefe bestimmt hatte, nicht überraschen.

5. Ueber den Pilzschleim und das Verhalten der Hefe bei wiederholter Behandlung mit heissem Wasser.

Mein Vorgänger Heinrich hatte eine Untersuchung über das Verhalten der Hefe bei längerer und wiederholter Behandlung mit kochendem Wasser begonnen und die Extracte von elf auf einander folgenden Abkochungen von einer 594 Grm. Trockensubstanz entsprechenden Portion Hefe dargestellt; die angewandten Wassermengen variirten

---

[1]) Medic.-chem. Untersuchungen, Heft 4, S. 500, und Handbuch der physiolog.-chem. Analyse, S. 263.

Digitized by Google

von 2 bis 4 Liter, die Zeitdauer von anfangs wenigen Stunden bis 1 und 2 Tage bei den späteren Operationen. Da Heinrich an der weiteren Untersuchung der Extracte durch Krankheit verhindert wurde, hatte ich den Auftrag erhalten, diese vorzunehmen. Im Wesentlichen bestanden dieselben aus Peptonen, wie sie bei längerem Kochen von Eiweiss mit Wasser erhalten werden, ferner einer eigenthümlichen Gummisubstanz oder Pflanzenschleim und Mineralsalzen. Stickstoff- und Aschegehalt nahmen mit der fortschreitenden Extraction ab, wogegen die Menge des Schleims relativ zunahm, wie aus folgender Tabelle ersichtlich wird:

Auszug.	Gewicht des Extracts bei 100° getr.	Asche in Procenten.	Stickstoff in Procenten.
1	118,0	19,95	6,52
2	fehlte	—	—
3	16,79	9,49	10,32
4	12,25	7,66	10,57
5	10,12	6,07	9,80
6	6,14	5,17	9,25
7	10,61	4,52	8,15
8	fehlte	—	—
9	20,52	3,34	7,69
10	17,82	2,24	6,67
11	—	1,63	5,10

Nach der letzten Behandlung hinterblieben 286 Grm. (Trockensubstanz) mit einem wesentlich verminderten Stickstoffgehalte.

Um den Pilzschleim zu isoliren, wurde mittelst Bleiessig die Phosphorsäure und a- und b-Pepton entfernt, und das Filtrat nach dem Entbleien und Concentriren heiss mit dem gleichen Volum heissen Alkohols vermischt, die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen zähen Masse noch heiss abgegossen, und letztere durch wiederholte Ausfällung aus heisser Lösung rein und völlig weiss er-

Digitized by Google

halten.[1]) Die alkoholischen Flüssigkeiten enthalten vorzüglich c-Pepton, neben einem syrupösen Körper, und Spuren von Leucin.

Dieser Hefeschleim wurde zuerst von Béchamp aufgefunden[2]), aber nicht näher untersucht. In seinen Eigenschaften schliesst er sich am nächsten an das in den Runkelrüben aufgefundene sogenannte Dextran an, beide geben mit alkalischer Kupferlösung einen käsigen hellblauen Niederschlag. Durch das optische Verhalten sind sie jedoch wesentlich unterschieden, das Drehungsvermögen des Dextrans beträgt $+ 223^0$, das des Hefeschleims nur $+ 78^0$.[3]) In heissem Wasser löst sich letzterer leicht zu einer schwach opalisirenden Lösung auf, in kaltem nur schwierig. Durch Pergamentpapier diffundirt er, wenn auch ungemein langsam. Er reducirt Fehling's Lösung nicht (Unterschied von Dextrin) und wird mit Säuren nur langsam in Glycose verwandelt. Mit Gerbsäure giebt er keinen Niederschlag (Unterschied von gelöster Stärke), eben so wenig mit Borax (Unterschied von Arabin). Jod wird langsam unter Braunfärbung gelöst. Bleiessig fällt die concentrirte Lösung nicht (Unterschied von Dextran), wohl aber nach Zusatz von Kali. Salpetersäure führt ihn erst in eine syrupöse Säure (Zuckersäure?), dann in Oxalsäure über. Schleimsäure, welche Béchamp beobachtet haben will, entsteht hierbei durchaus nicht.

Bei 110^0 getrocknet gaben 0,518 Grm. 0,3078 H_2O und 0,8235 CO_2, entsprechend 6,60 pCt. H und 41,43 pCt. C, woraus sich am nächsten die Formel $C_{18}H_{34}O_{17} = 3(C_6H_{10}O_5) + 2H_2O$ ableiten lässt:

---

[1]) Aus den späteren Abkochungen lässt sich die Substanz viel leichter farblos erhalten, als aus den ersten, welche von viel dunklerer Färbung sind.

[2]) Compt. rend. **74**, S. 186.

[3]) Béchamp, dessen Substanz vielleicht nicht völlig wasserfrei gewogen wurde, giebt nur $+ 58$ bis 61^0 an.

Digitized by Google

	Berechnet für		Gefunden.
	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_{18}H_{34}O_{17}$	
C	42,10	41,38	41,43
H	6,43	6,51	6,60

Um womöglich das Moleculargewicht festzustellen, wurden die Verbindungen mit Blei und Kupfer dargestellt, erstere durch Fällung mit einer Lösung von Bleizucker in verdünntem Kali, letztere durch Fällung mit einer Mischung von Kupferacetat, weinsaurem Kali und Aetzkali und Waschen mit Weingeist; allein die Niederschläge waren stets kalihaltig, die Kupferverbindung enthielt 12,05 pCt. Cu und 3,39 pCt. K.

6. Ueber die Cellulose der Sprosshefe und Essigmutter.

Nach Frémy[1]) ist die Cellulose der Champignons unlöslich in Kupferoxydammoniak, nach Liebig[2]) ist dieses auch bei der Hefecellulose der Fall und nach Schlossberger besitzt letztere ferner die Fähigkeit, durch Einwirkung von Säuren sehr leicht in Zucker überzugehen.

Eine Vergleichung der aus Sprosshefe, wie aus Essigmutter (Mycoderma aceti) dargestellten Cellulose ergab ein ungleiches Verhalten. Während die Sprosshefencellulose leicht durch Säuren angreifbar und andererseits völlig unlöslich in Kupferoxydammoniak ist, erweist sich die Essigmutter-Cellulose von einer grossen Resistenzfähigkeit gegen Säuren und wird, wenn auch sehr langsam, von Kupferoxydammoniak gelöst.

Eine Reindarstellung der Sprosshefencellulose ohne bedeutenden Verlust scheint besondere Schwierigkeiten zu haben. Schlossberger behandelte die Hefe mit Kali und Essigsäure, allein sein Präparat enthielt noch 0,5 pCt. N. Um ein besseres Resultat zu erzielen, substituirte ich

[1]) Jahresber. 1859.

[2]) A. Mayer, Lehrb. der Gährungschemie, S. 97.

Digitized by Google

warme, mässig starke Salzsäure für die Essigsäure und reducirte dadurch allerdings den N-Gehalt auf eine Spur, erlitt aber durch Zuckerbildung einen beträchtlichen Verlust. Dieses Präparat diente zu mehreren Vergleichen; es ist völlig unlöslich in Kupferoxydammoniak.

Weitere Versuche, die Albuminate mittelst verdünnter Lösung von Chlorkalk oder chlorige Säure zu zerstören, führten ebenfalls nicht zum Ziele; die erhaltenen anscheinend inhaltlosen Zellmembranen wurden nachher durch Kali stark verändert und theilweise gelöst, sie waren jedenfalls durch jene Oxydationsmittel stark angegriffen worden.

Auch Versuche, durch Pepsinverdauung die Albuminate zu entfernen, führten zu keinem befriedigenderen Resultat. Die Zellen zeigten zwar nach 2tägiger Digestion mit Pepsin in schwach salzsaurer Lösung eine nicht unerhebliche Verminderung des Inhalts, allein diese Abnahme wurde bei den folgenden Behandlungen immer geringer und nach der dritten betrug der N-Gehalt noch 3,1 pCt. — also noch mehr als $^1/_3$ des ursprünglich vorhandenen. Es ist indessen wohl möglich, dass bei sehr lange fortgesetzter Operation schliesslich auch die resistenteren Theile des Plasmas gelöst werden. Ein Versuch, durch Pankreasverdauung in neutraler Lösung zum Ziele zu gelangen, schlug wegen rascher Entwicklung von Spaltpilzen fehl.

Die Reindarstellung der Essigmutter-Cellulose ist mit Salzsäure und Natronlauge leicht ohne erheblichen Substanzverlust auszuführen, da sie resistenter gegen Säuren ist. Diese Cellulose bildet weisse bis leicht röthliche papierdünne häutige Massen von schwachem Glanze. Kochende Salpetersäure greift sie nur langsam an, concentrirte Schwefelsäure löst sie unter Bräunung und Zuckerbildung allmählich auf. 0,36 Grm. wurden nach 18 Stunden von 20 Cc. Kupferoxydammoniak völlig gelöst, während für die gleiche Menge Filtrirpapier 2 Stunden hinreichten, den fast momentan gebildeten Brei in eine Lösung zu verwandeln.

Digitized by Google

0,2855 Grm. dieser Cellulose gaben 0,1700 H_2O und 0,4611 CO_2, entsprechend 44,03 pCt. C und 6,61 pCt. H. Die Formel $C_6H_{10}O_5$ verlangt: 44,44 C und 6,20 H.

7. Ueber die Produkte der Hefe bei der Involution.

Eine Mischung von mit Wasser auf 9,15 Liter verdünnter Hefe (entsprechend 529,2 Grm. Trockensubstanz) mit 91,5 Grm. Phosphorsäure, welche 13 Monate in einer zu $^2/_3$ damit angefüllten Flasche sich selbst überlassen worden war, wurde mir zur Untersuchung von Herrn Professor Dr. v. Nägeli übergeben.

Die Flüssigkeit war geruchlos und von gelblicher Farbe, der Bodensatz schlammig, vom Aussehen frischer Hefe, aber unfähig, Zucker in Gährung zu versetzen. Während der Gehalt an N = 7,82 pCt. und an Asche = 6,45 pCt. bei der angewandten Hefe betragen hatte, enthielt sie jetzt nur noch 6,84 pCt. N und 0,43 pCt. Asche. Das Extract musste deshalb N-reicher sein, als die verwendete Hefe, und in der That wurde derselbe in einer abgemessenen eingetrockneten Probe zu 8,98 pCt. gefunden.

Eine Trockensubstanzbestimmung mit einem Theil des zu einem gewissen Volum mit Wasser aufgeschüttelten Bodensatzes ergab das Gewicht des letzteren zu 331,3 Grm., es hatte also die Hefe 197,9 Grm. an die verdünnte Phosphorsäure abgegeben.

Bei der Untersuchung der Flüssigkeit wurde zunächst ein Strom kohlensäurefreier Luft durchgesaugt und in Kalkwasser geleitet, wodurch sich die Anwesenheit von Kohlensäure ergab.

Ein Achtel wurde der wiederholten fractionirten Destillation unterworfen und aus dem letzten Destillat durch kohlensaures Kali Alkohol abgeschieden, sein Volum betrug 0,9 Cc. Der ursprüngliche Retorteninhalt wurde nun mit den anderen $^7/_8$ vereinigt, mit Kalkmilch die freie Phosphorsäure entfernt und das Filtrat zur Syrupconsistenz eingeengt, wobei sich das in geringer Menge vorhandene Eiweiss in schleimigen Häuten abschied.

Digitized by Google

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, hieraus direct gut charakterisirte Körper abzuscheiden[1]), wurde die Lösung mit Bleiessig so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand (P).

Das Filtrat wurde entbleit, concentrirt und mit heissem Alkohol von mässiger Stärke behandelt, wobei im Wesentlichen der schon erwähnte Pilzschleim als zähe Masse ungelöst blieb, während die heiss davon abgegossene Flüssigkeit beim Erkalten einen amorphen, in Wasser leicht löslichen Körper fallen liess, der sich wie das b-Pepton Meissner's verhielt; denn ausser Millon's und der sogenannten Biuretreaction gab er mit Ferrocyankalium und Essigsäure nach mehreren Minuten einen starken Niederschlag.

Da das Filtrat von diesem Pepton nach dem Concentriren und längeren Stehen keine krystallinischen Produkte lieferte, wurde es nach dem Verdünnen mit Wasser mit Quecksilberoxydnitrat — bei gleichzeitigem Neutralhalten mit Barytwasser — gefällt (H), das Filtrat hiervon nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff eingeengt, und dann mittelst Alkohol von dem grössten Theile des Kali- und Barytnitrats befreit. Wird nun diese alkoholische Flüssigkeit mit etwas Aether versetzt, so scheidet sich ein hellgelber Syrup aus, in welchem sich nach längerem Stehen neben noch vorhandenen Nitraten kleine Warzen eines N-freien indifferenten organischen Körpers bilden, der beim Umkrystallisiren dentritische Formen zeigt, an der Luft etwas verwittert und beim Erhitzen einen acetonartigen Geruch verbreitet. Er reducirt Fehling's Lösung auch nach dem Kochen mit verdünnter Saszsäure nicht. Meine Vermuthung, Inosit vor mir zu haben, konnte ich wegen zu geringer Menge und der mangelnden Schärfe der Scherer'schen Reaction nicht näher prüfen. Der übrige Theil des Syrups lieferte, mit Kupferoxydhydrat gekocht, eine in blaugrünen Prismen krystallisirende Verbindung in

[1]) Ein Theil mit Alkohol extrahirt, gab an letzterem unter Anderem geringe Mengen von Traubenzucker ab.

Digitized by Google

geringer Menge, während die mit Aether versetzte alkoholische Flüssigkeit, aus der sich jener Syrup abgeschieden hatte, beim Verdampfen geringe Mengen Leucin gab. Tyrosin fehlte.

Der Niederschlag P. Dieser oben erwähnte, mit Bleiessig erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das zum Syrup concentrirte Filtrat mit Alkohol heiss extrahirt, wobei eine wesentlich aus Pepton bestehende Masse ungelöst blieb und sich beim Erkalten des Filtrats bräunliche Flocken, deren Verhalten sie als a-Pepton Meissner's erkennen liessen, abschieden. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde mit Barytwasser die Phosphorsäure entfernt und das Filtrat auf ein kleines Volum eingeengt.[1]) Nach mehreren Tagen hatte sich ein schwer lösliches bräunliches Pulver abgeschieden, welches sowohl mit Salz- und Salpetersäure krystallisirende Verbindungen lieferte, als auch mit salpetersaurem Silber, letztere in Ammoniak unlöslich und aus heisser Salpetersäure in schönen Nadeln sich abscheidend. Mit essigsaurem Kupferoxyd gekocht entsteht ein flockiger hellgrüner Niederschlag. Während es in den fixen Alkalien und Mineralsäuren leicht löslich ist, wird es von Ammoniak kaum mehr gelöst als von Wasser, und hierin liegt wohl ein Hauptunterschied des Guanins vom Xanthin und Sarkin.

Die syrupöse Mutterlauge, aus welcher sich das Guanin abgeschieden hatte, enthielt noch etwas Pepton und widerstand allen Versuchen, krystallisirbare Verbindungen daraus zu gewinnen.

Der Niederschlag H. In heissem Wasser aufgeschlemmt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte der Quecksilberniederschlag (H) ein Filtrat, welches beim Einengen ein schwer lösliches Pulver fallen liess, welches mit Salpetersäure die charakteristische

---

[1]) Das während des Eindampfens gebildete Sediment gab nach Zugabe von Säure an Aether kleine Blättchen vom Verhalten der Bernsteinsäure ab, es war ohne Zweifel bernsteinsaurer Kalk.

Digitized by Google

Xanthinreaction gab. Mit wenig Wasser gekocht, löste sich ein Theil auf und schied sich beim Erkalten wieder aus, Sarkin, der andere Theil war auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich, wogegen leicht in Ammoniak und Säuren, Xanthin.[1] Beide Körper gaben die charakteristischen, in Ammoniak unlöslichen Silbersalze; von ersterem wurde ferner die Salzsäure- und Kupferverbindung behufs Identificirung dargestellt. Das Filtrat von diesen schwer löslichen Körpern wurde nach dem Eindampfen mit heissem Alkohol extrahirt (a), wobei eine die Peptonreactionen gebende Masse zurückblieb, welche in Folge der Nichtfällbarkeit mit Salpetersäure sowohl, als durch Ferrocyankalium, wohl Meissner's c-Pepton enthält. Da möglicher Weise auch Kreatin bei der langsamen Respiration der Hefe gebildet werden könnte, so wurde diese Masse, welche dasselbe hätte enthalten müssen, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, dann nach Behandlung mit kohlensaurem Baryt eingedampft und mit Alkohol extrahirt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, der mit Chlorzink der Kreatinin-Verbindung sehr ähnliche Krystallformen lieferte. Jedenfalls ist aber, wenn hier in der That Kreatinin vorliegt, dessen Menge eine äusserst geringe.

Aus der heissen alkoholischen Flüssigkeit (a) schied sich beim Erkalten ein gelber amorpher Körper ab, der beim Erhitzen den Geruch verbrennenden Horns entwickelte und mit salpetersaurem Silberoxyd einen in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag gab. Die eingeengte Flüssigkeit wurde mit Alkohol behandelt, dem $^1/_4$ Volum Aether zugefügt war, und die von dem Reste des vorhandenen Peptons getrennte Lösung nach Verdunsten des Alkohols nochmals mit Quecksilberoxydnitrat (ohne zu neutralisiren) gefällt und hierbei noch ein Körper aus der Xanthingruppe erhalten, der eine Silberverbindung in weissen, in Ammo-

[1] Xanthin, Sarkin, Guanin (und Carnin) wurden bereits von Schützenberger vor mehreren Jahren in „erweichter Hefe" aufgefunden.

niak unlöslichen Nadeln gab, welche sich beim Eindampfen mit Salpetersäure — wahrscheinlich durch Bildung einer Nitroverbindung — hochgelb färbte. Das Filtrat von diesem Niederschlag wurde nun in mit Barytwasser neutral gehaltener Lösung mit Quecksilberoxydnitrat ausgefällt und in diesem Niederschlage nach Tyrosin gesucht, indessen nicht in Krystallen erhalten, obwohl Reactionen eine geringe Menge davon anzudeuten schienen.

Harnstoff war in dem Niederschlage (H) nicht vorhanden; er konnte auch nicht aufgefunden werden, als feucht gehaltene Hefe bei schwach saurer, wie schwach alkalischer Reaction 8 Tage lang der Luft ausgesetzt wurde.

Die Hefe hatte also bei langsamer Respiration und allmählichem Absterben an die verdünnte, 1procentige Phosphorsäure abgegeben: a-, b- und c-Pepton, Leucin, Guanin, Xanthin, Sarkin, Pilzschleim, ferner geringe Mengen Albumin, Kohlensäure, Alkohol und Traubenzucker.

Ueber die Constitution des Benzols[1]);

von

F. Fittica.

Die vor Kurzem[2]) von mir veröffentlichten Untersuchungen „über Nitrobenzoësäuren" haben mit Sicherheit die Existenz einer vierten Nitrobenzoësäure aus ihren Eigenschaften, Derivaten, sowie einem ihr entsprechenden Nitrobenzaldehyd ergeben. Es sind ferner dort noch zwei besondere Nitrobenzoësäuren beschrieben, deren Isomerie mit den übrigen charakteristisch genug hervortritt. Es dürfte nicht wohl möglich sein, nach dem heutigen Stand-

[1]) Der Abdruck dieser Abhandlung geschieht auf besonderen Wunsch des Verfassers. D. Red.

[2]) Dies. Journ. 1878 [2] 17, 184.

punkt der Wissenschaft und auf Grund der herrschenden theoretischen Ansichten dafür eine genügende Erklärung zu geben. Die Benzolformel Kekulé's lässt sechs Diderivate eben so wenig zu, als die Kolbe'sche Formel[1]) oder die übrigen von Kekulé[2]) discutirten Schemata es zulassen. — Es würde zunächst vielleicht die Frage aufzuwerfen sein, ob wirklich die Isomerie der betreffenden Körper derart sei, dass man ohne die Bestimmung der specifischen Wärme oder Dampfdichte weder Polymerie, noch sogenannte physikalische Isomerie annehmen könne. Da Polymerie schon von vornherein ausgeschlossen erscheint, so dürfte hier nur die physikalische Isomerie[3]) zu beachten sein. Dieser eigenthümlichen Isomerie ist neuerdings von van't Hoff[4]) und Laubenheimer[5]) eine theoretische Erklärung gegeben worden. Die erstere betreffende Hypothese, welche von Wislicenus[6]) befürwortet und von Zincke[7]) mehrfach berücksichtigt worden ist, bewegt sich in bestimmten räumlichen Vorstellungen über Moleküle und geht von der Annahme der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten aus. Aus diesem Grunde ist sie schwankender, als die von Laubenheimer aufgestellte, welche sich weder über Gestalt, noch Valenz des Kohlenstoffs ergeht, sondern nur mit Naumann[8]) die Annahme macht, dass feste Körper sich zusammensetzen aus Molekülverbindungen nach festen Ver-

---

[1]) Jahresber. 1869, S. 328.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **162**, 86.

[3]) Vgl. Erlenmeyer, Zeitschr. f. Chemie 1861, S. 468; Carius, Ann. Chem. Pharm. **130**, 237; Wislicenus, daselbst **167**, 344; Zincke, Benzophenon, daselbst **159**, 380; derselbe, Hydrobenzoïne, Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 1769, und 1877, S. 1004, Ann. Chem. Pharm. **182**, 241; Tollens, Dibrompropionsäure, Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 1448; v. Richter, daselbst S. 1427.

[4]) La chimie dans l'espace (Bazendyn, Rotterdam); deutsche Bearbeitung von Herrmann. Vieweg, Braunschweig 1877.

[5]) Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 766.

[6]) Vorwort zur deutschen Wiedergabe von Herrmann.

[7]) Ann. Chem. Pharm. **182**, 245.

[8]) Molekülverbindungen, Heidelberg 1872.

Digitized by Google

hältnissen; eine Annahme, welche durch den Nachweis des Bestandes solcher Molekülverbindungen[1]) durchaus gerechtfertigt erscheint.

Was die Anwendung der Hypothese der physikalischen Isomerie, wie sie zum Beispiel bei dem Benzophenon vorliegt, auf die hier in Frage kommenden Körper anlangt, so ist zunächst zu beachten, dass diese Isomerie bedingt, dass die letzteren chemisch vollständig identisch gegen die gleichen Reagentien sich verhalten. Diesen Bedingungen ist indessen bei den beschriebenen Nitrobenzoësäuren keineswegs genügt, weil sie durch reducirende Mittel in von einander verschiedene Verbindungen übergehen und auch die vierte Nitrobenzoësäure einem Nitrobenzaldehyd[2]) entspricht, der sich sehr wesentlich von dem bekannten (Meta-)Nitrobenzaldehyd unterscheidet. Andererseits ist es bei alledem eigenthümlich, dass es möglich ist, durch die Salze eine directe Ueberführung der vierten Nitrobenzoësäure in die Metanitrobenzoësäure zu bewirken. Rechnet man hinzu, dass bei den Amidoderivaten der letzteren ähnliche Verhältnisse stattfinden, und dass diese, wie die Amidokörper, im Allgemeinen eine grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen, so muss man bekennen, dass wir es hier mit einem eigenthümlichen Isomeriefall zu thun haben.

Kolbe und Ost[3]), sowie Kupferberg[4]) haben die sehr interessante Beobachtung gemacht, dass Salicylsäure sich in Paraoxybenzoësäure und umgekehrt überführen lässt. Dies klingt an die Thatsache der Ueberführung der vierten in die Meta-Nitrobenzoësäure an, wenngleich in letzterem Falle eine bedeutend niedrigere Temperatur als in jenem (der Umwandlung der Oxybenzoësäuren) zum gleichen Zweck von Nöthen ist. Sind indessen bei zwei so wohl charakterisirten Reihen, wie denjenigen, welchen

---

[1]) Dies. Journ. 1878 [2] **17,** 219.

[2]) Daselbst 1878 [2] **17,** 200.

[3]) Daselbst 1874 [2] **10,** 451, und 1875 [2] **11,** 24 u. 385.

[4]) Daselbst 1876 [2] **13,** 103; siehe auch v. d. Velden, daselbst 1877 [2] **15,** 151.

Digitized by Google

die Para- und die Orthooxybenzoësäure (Salicylsäure) angehören, derartige glatte Ueberführungen möglich, so ist kein Grund vorhanden, nicht eine vierte Reihe von Benzolderivaten zu statuiren, als deren Repräsentanten der flüssige Nitrobenzaldehyd und die vierte Nitrobenzoësäure zu gelten hätten. Diese Auffassung würde sich indessen im directen Widerspruch gegen die Consequenzen der Benzolhypothese befinden.

Uebrigens lässt sich immerhin die Frage aufwerfen, ob nicht der Begriff der physikalischen Isomerie weiter auszudehnen sei, um die in Rede stehenden Isomerien ihr anzupassen. Es stände nichts im Wege zuzulassen, dass auch physikalisch isomere Körper eine Reihe von chemischen Umsetzungen erleiden können derart, dass die dadurch hervorgerufenen neuen Produkte wieder nur physikalisch isomer von einander seien. Lässt man nämlich die oben erwähnte Laubenheimer'sche Erklärung zu, so ist die Vorstellung leicht, dass Krystallmoleküle, falls sie der Umsetzung unterhalb einer Temperaturgrenze unterliegen, die dieses zusammengesetzte Molekül in seine einzelnen Moleküle aufzulösen vermag, selbst wieder in verändertem Zustande zu der gleichen Anzahl von einzelnen Molekülen sich vereinigen, aus welchen das nicht veränderte Krystallmolekül bestanden hatte. Sei nämlich x die Anzahl der Moleküle $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/NO_2}{\backslash COOH}$, welche die vierte Nitrobenzoësäure (das Krystallmolekül) bilden, so würde die vierte Amidobenzoësäure nach dieser Hypothese gleichfalls aus x einfachen Molekülen $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/NH_2}{\backslash COOH}$ bestehen:

$$\left(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/NO_2}{\backslash COOH}\right)_x + xH_6 = \left(C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{/NH_2}{\backslash COOH}\right)_x + x\,2H_2O.$$

Auf Grund dieser Annahme müsste nun freilich consequenter Maassen der neue Nitrobenzaldehyd als physikalisch isomer mit dem Metanitrobenzaldehyd bezeichnet werden. Dies lässt sich indess keineswegs darthun. Zunächst gelingt es nicht, diese Körper durch einen ähnlichen

Digitized by Google

Process wie bei den entsprechenden Nitrobenzoësäuren in einander überzuführen, ferner sind die physikalischen Unterschiede derart, dass sie bis jetzt für physikalisch Isomere nicht beachtet wurden, und endlich ist die Thatsache, dass der eine Nitroaldehyd sich neben dem anderen bildet und die Trennung durch Auskrystallisiren des einen aus dem anderen bewirkt wird, beweisend genug, dass hier thatsächlich keine solche Isomerieverhältnisse vorliegen. — Auch die einfache Ueberführung der Metanitrobenzoësäure in eine der citronengelben Säuren ist mir nicht geglückt.

Die richtigere Lösung des vorliegenden Problems scheint mir vielmehr in der Annahme der Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffe im Benzol zu liegen. Bereits durch die Lossen'schen Untersuchungen[1]) ist die Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffe im Hydroxylamin (resp. der Valenzen des Stickstoffs) nachgewiesen, und was die Ladenburg'schen[2]) und Wroblewsky'schen[3]) Beweise für die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffe im Benzol, resp. dessen Abkömmling (Toluol) anlangt, so kann das Resultat aus ihnen deshalb nicht als Axiom gelten, weil sie die Hypothese voraussetzen, dass eine gleichartige örtliche Lage der Atome im Molekül auch der positiv sichere Ausdruck für ihre gleichartige Kraftwirkung nach Aussen hin sei. Abstrahirt man von jeder Hypothese, so lässt sich beispielsweise nicht darthun, dass in den drei Oxybenzoësäuren die Hydroxyle verschiedene Wasserstoffe vertreten. Sie können das gleiche Wasserstoffatom vertreten, aber es kann nichts desto weniger die Affinität der Hydroxylgruppe zum Carboxyl und dem Rest C_6H_5 eine verschiedene sein, je nachdem in der Reihenfolge zunächst das Hydroxyl oder das Carboxyl an die Gruppe C_6H_5 getreten ist, oder beides zu gleicher Zeit stattfindet.

Schliesst man räumliche Vorstellungen vor der Hand

---

1) Ann. Chem. Pharm. **186,** 1.

2) Daselbst **172,** 348; Ber. Berl. chem. Ges. 1874, S. 1687; daselbst 1870, S. 140; 1872, S. 322; 1875, S. 1209; 1877, S. 1218; siehe auch dies. Journ. 1878 [2] **17,** 184, Anm.

3) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 573; 1876, S. 1055.

Digitized by Google

aus (was in Anbetracht unseres thatsächlichen dürftigen physikalischen Wissens über die Gestalt des Moleküls geboten erscheint), so ist meines Erachtens dieser Gedanke der einfachere, dass die eigenthümlichen Isomerieverhältnisse der Benzolderivate nicht aus der Gleichwerthigkeit, sondern im Gegentheil aus der Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffe im Benzol ihren Grund haben; ein Gedanke, der von Kolbe[1]) in einer besonderen Betrachtung ausgeführt wurde. Ich brauche übrigens nur auf die vortrefflichen Erörterungen und Zusammenstellungen Lossen's[2]) zu verweisen, um darzuthun, dass, was den Kohlenstoff betrifft, auch die Frage nach dem Werthe seiner Affinitäten durch die Untersuchungen dieses Forschers von Neuem in den Vordergrund getreten ist und sich die Ansichten wohl zu Gunsten der ungleichen Affinitäten neigen werden.

Endlich kann ich noch eine sehr interessante Untersuchung von C. Hell[3]) anführen, die auf der Naturforscherversammlung in München zur Sprache kam und gleichfalls für die Ungleichwerthigkeit der Wasserstoffe an einem Kohlenwasserstoffgebilde spricht. Wie dieser Forscher nämlich fand, bildet sich durch Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Monobromisobuttersäureäther $\left((CH_3)_2 = CBr - COOC_2H_5\right)$ ein bei 237 bis 239° siedender Aether von der Zusammensetzung eines Korksäureäthers ($C_{12}H_{22}O_4$), der trotz dieses Siedepunktes kein einheitlicher Körper ist, sondern aus einem durch Alkalien leicht verseifbaren Aether und einem solchen besteht, welcher weder durch wässriges, noch alkoholisches Kali angegriffen wird, sich jedoch durch conc. Bromwasserstoffsäure in Bromäthyl und eine freie Säure zerlegen lässt. Die beiden Säuren haben zwar die gleiche Zusammensetzung, aber ganz verschiedene Eigenschaften. Die erstere, den leicht verseifbaren Aether bildend, ist verhältnissmässig leicht in Wasser löslich,

---

1) Dies. Journ. 1876 [2] **14**, 347.
2) Ann. Chem. Pharm. **186**, 53.
3) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 2229.

schmilzt bei 95^0 und sublimirt bei höherer Temperatur, ist aber mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die zweite ist beträchtlich unlöslicher in Wasser, schmilzt bei 146,5^0 und lässt sich mit Wasserdämpfen vollkommen überdestilliren. Ihre Salze sind gleichfalls verschieden von denen der ersteren Säure. Es ist leicht ersichtlich, dass unter der Voraussetzung der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten die Entstehung zweier isomerer Körper von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_4$ aus einer Verbindung der Constitution $(CH_3)_2 = CBr - COOC_2H_5$ nicht zu erklären ist.

Sind nun aber, was sich durch fortgesetzte Untersuchungen bewahrheiten dürfte, die Valenzen der Benzolwasserstoffe ungleichwerthig, so lassen sich neue Isomerien bei den Derivaten des Benzols voraussehen. Gesetzt, den sechs Wasserstoffen desselben käme je ein besonderer Werth zu, so hätte man zunächst die Möglichkeit der Existenz von sechs isomeren Monoderivaten. Dass bis dahin nur ein einziges Benzolmonoderivat hat aufgefunden werden können, ist kein Fundamentalbeweis gegen diese Ansicht, da die Möglichkeit stets vorhanden bleibt, deren mehrere zu finden. Jedenfalls würden diese Monoderivate einander sehr ähnlich und wahrscheinlich alle in einander überführbar sein durch Wärme, da die Bewegung eines Atomcomplexes x an der Gruppe C_6H_5 durch Wärme herbeigeführt werden könnte, so dass der Reihe nach die sechs Valenzen durchlaufen würden.

Was die Diderivate betrifft, so würden sich 15 Isomere ergeben, wenn die eintretenden Gruppen gleich; 30, wenn sie verschieden sind, vorausgesetzt, dass man sich die Wasserstoffe (resp. die betreffenden Affinitäten) fest in Bezug auf das Kohlenstoffskelett C_6 und nicht nach Willkür verschiebbar denkt. Seien die eintretenden Gruppen gleich und $= x$, so hat man (1):

C_6

1 2 3 4 5 6

	I.	II.	III.
	x 2 3 4 5 x;	1 x 3 4 x 6;	1 2 x x 5 6
a	1 x 3 4 5 x	1 2 3 x 5 x	1 2 3 4 x x
	x 2 3 4 x 6	x 2 x 4 5 6	x x 3 4 5 6
b	1 2 x 4 5 x	1 2 x 4 x 6	1 2 3 x x 6
	x 2 3 x 5 6	1 x 3 x 5 6	1 x x 4 5 6

Seien zweitens die eintretenden Gruppen ungleich und = x und y, so ergeben sich folgende Isomere (2):

C_6

1 2 3 4 5 6

	I.	II.	III.
	x 2 3 4 5 y	1 x 3 4 y 6 [1]	1 2 x y 5 6
	y 2 3 4 5 x	1 y 3 4 x 6 [2]	1 2 y x 5 6
a	1 x 3 4 5 y	1 2 3 x 5 y [3]	1 2 3 4 x y
	y 2 3 4 x 6	y 2 x 4 5 6	y x 3 4 5 6
	1 y 3 4 5 x	1 2 3 y 5 x [4]	1 2 3 4 y x
	x 2 3 4 y 6	x 2 y 4 5 6	x y 3 4 5 6
b	1 2 x 4 5 y	1 2 x 4 y 6 [5]	1 2 3 x y 6
	y 2 3 x 5 6	1 y 3 x 5 6	1 y x 4 5 6
	1 2 y 4 5 x	1 2 y 4 x 6 [6]	1 2 3 y x 6
	x 2 3 y 5 6	1 x 3 y 5 6	1 x y 4 5 6

Eine Aufstellung so grosser Zahl von Isomeren steht nun zwar keineswegs mit den Thatsachen im Einklang, aber es ist vielleicht möglich, durch passende Gruppirung mit x und y Beziehungen zu den vorhandenen Thatsachen hervortreten zu lassen. Nach der bewirkten Anordnung treten sogleich die mit I, II und III bezeichneten Reihen hervor, an welche sich zwei Unterabtheilungen a und b schliessen. Die Hauptreihen charakterisiren sich dadurch, dass die eintretenden Gruppen symmetrisch angeordnet

---

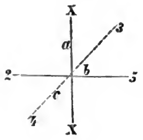
1) Metanitrobenzoësäure (142°).
2) Citronengelbe Säure (142°).
3) Nitrobenzoësäure (127°).
4) Citronengelbe Säure (128°).
5) Nitrobenzoësäure (135°).
6) Citronengelbe Säure (135°).

sind, so dass sie entweder möglichst weit von einander gerückt, oder näher, oder neben einander sich befinden. Die Unterabtheilungen schliessen sich diesen Hauptreihen derart an, dass die neuen Gruppen nach unten hin allmählich zusammenrücken. Die Abtheilung a/b unter III enthält, wie die obenstehende Reihe III die Gruppen neben einander; sie ist indessen, wie die gesammte Unterabtheilung, unsymmetrisch angeordnet, während die Hauptreihen symmetrisch sind.

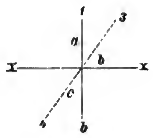
Die getroffene Anordnung braucht weder linear, noch räumlich gedacht zu werden. Durch die Symmetrie oder Unsymmetrie soll lediglich die Gleich- oder Ungleichmässigkeit in der Anziehung der am Kern C_6 sich befindenden Gruppen unter sich angedeutet werden. Die Hauptreihen I, II, III würden vermöge der gleichmässigen Anziehung, welche ihre Gruppen auf einander ausüben, im Vergleich zu den unsymmetrischen Nebenreihen a, b die am festesten constituirten Gebilde sein.

Am ehesten könnte man sich die Affinitäten von C_6 aus einem Mittelpunkte nach den Richtungen der drei Raumdimensionen hin vertheilt denken. Die symmetrischen Stellungen I, II, III wären dann diejenigen, wo die vertretbaren Gruppen die je an den beiden Enden der Achsen a, b, c befindlichen Wasserstoffe ersetzt hätten (1).

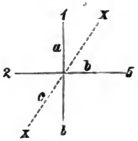
I.



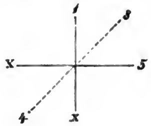
II.

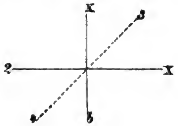


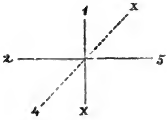
III.

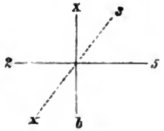


Die Stellungen der Unterabtheilungen a, b würden sich nun derart ergeben, dass die mit der Klammer ({) zusammengefassten Gruppen sich im Gebilde gegenüberstehen, z. B. nach (1):

Ia 

und 

Ib 

und 

In dem auf dem Papier aufgestellten Zahlenschema (1) wird die ungleichmässige Anziehung, welche sich aus solchen Stellungen zwischen den im Gebilde befindlichen Gruppen ergiebt, gleichfalls zur Anschauung gebracht. Stehen nämlich in dem einen der mit der Klammer ({) zusammengefassten Schemata die eintretenden Gruppen nach rechts, so in dem anderen nach links und umgekehrt. Durch dieses Arrangement soll angedeutet werden, dass zwar in beiden Fällen der relative Einfluss, den die übrigen Wasserstoffe auf die eintretenden Gruppen ausüben, derselbe ist, dass aber doch thatsächlich, weil jeweilig verschiedenwerthige Wasserstoffe vertreten sind, ein jedes Gebilde sich im Vergleich zum anderen verschieden verhalten muss. — In dem Falle (2), wo die substituirenden Körper verschieden sind (x und y), lassen sich ausserdem zwei Arten von Isomerie unterscheiden, durch den Wechsel von x und y einerseits und nach Anordnung im Schema (1) andererseits.

Man erkennt an dieser Darstellung leicht den Anklang an die Benzolhypothese mit ihren drei Reihen Diderivaten, welche den Hauptreihen entsprechen würden. Dabei ist nicht ausgeschlossen, dass man sich den Kern C_6 nach Kekulé ringförmig gebunden vorstellt. Nimmt man an, dass die vom Kern abgeleiteten Nebenreihen das Gebiet derjenigen Arten von (physikalischen?) Isomerien umfassen, welche, wie die hier beschriebenen Nitrobenzoësäuren, sich zwar in ihren chemischen Umsetzungen charakteristisch

Digitized by Google

genug unterscheiden, aber doch durch unmittelbar wirkende Agentien in eine isomere, fester constituirte Säure (zur Hauptreihe gehörig) verwandeln lassen, so würden sich bei Diderivaten eine ganze Reihe derselben ergeben. Dabei wäre ausserdem die vielfach ausgesprochene Vorstellung[1]) erlaubt, dass diejenigen (physikalisch) isomeren Verbindungen, wie das Benzophenon (Zincke) und die Laubenheimer'schen Körper[2]), durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt des Isomeren oder durch Berührung mit dem letzteren in dieses übergehen, durch moleculare Zusammenlagerung von zwei oder mehreren, die Nebenreihen a, b einschliessenden Gebilden entstehen.

Nach dieser vorstehenden Hypothese ergiebt sich die Constitution der isomeren Nitrobenzoësäuren etwa wie folgt. Sei im Gebilde (2) der Körper (C_6) 1 x 3 4 y 6 die Metanitrobenzoësäure, so würde (C_6) 1 2 3 x 5 y die Säure von 127° Schmelzpunkt darstellen können. Durch Verschiebung der Gruppen x und y mittelst der mechanisch agirenden Wirkung caustischer Alkalien würde die letztere in die erstere Säure verwandelt werden. Die Verbindung (C_6) 1 2 x 4 y 6 wäre die Constitution der Säure von 135° Schmelzpunkt, die nur der Verschiebung von x bedürfte, um in die Metanitrobenzoësäure verwandelt zu werden. Was die citronengelben Säuren anlangt, die durch ein anderes Nitrirungsverfahren entstehen, so würden sie vielleicht in der Constitution von den Säuren mit den entsprechenden Schmelzpunkten nur dadurch unterschieden sein, dass sie die Gruppen x und y resp. vertauscht hätten, so dass für diejenige von 142° Schmelzpunkt das Schema (C_6) 1 y 3 4 x 6, von 128° (C_6) 1 2 3 y 5 x und von 135° (C_6) 1 2 y 4 x 6 ein Ausdruck wäre.

Obgleich diese Hypothese auf alle Fälle die Vorstellung bestimmter räumlicher Gebilde vermeidet, so kann man sich doch den Kern C_6 ebensowohl ringförmig angeordnet, wie als Prisma denken. Auch darüber spricht sie sich

---

1) Zincke, Ann. Chem. Pharm. **182**, 244; Laubenheimer, Ber. Berl. chem. Ges. 1876, S. 766.

2) Daselbst.

Digitized by Google

nicht aus, ob die vertretbaren Gruppen im Kreise um C_6 gelagert sind oder linear daran hängen. — Uebrigens ist keineswegs ausgeschlossen, dass die Erfahrung späterhin die einfachere Annahme, den 6 Valenzen des Kohlenstoffkerns C_6 käme je ein besonderer Werth zu, reduciren würde. Ergäbe es sich zum Beispiel, dass nur 4 Valenzen ein besonderer Werth zukäme, so würde sich die Anzahl der möglichen Isomeren sehr verringern.

Marburg, den 24. Juni 1878.

Ueber die Oxydationsprodukte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen;

von

Dr. **Ernst Otto Beckmann.**

Im Jahre 1863 hat v. Oefele[1]) im Marburger Laboratorium die von Prof. Kolbe gehegte Vermuthung durch Versuche bestätigt, dass Diäthylsulfid bei Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure zwei Atome Sauerstoff glatt aufnimmt und in Diäthylsulfon übergeht.

Wie A. Saytzeff[2]) 1866 gezeigt hat, wirkt die Salpetersäure nicht auf alle, dem Diäthylsulfid analogen, zweckmässig als Dialkylsulfide bezeichneten Körper gleich ein. Er wies nach, dass das aus den Gährungsalkoholen erhaltene Diisamyl-, sowie Diisobutylsulfid und das Isamyläthylsulfid aus der Salpetersäure nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen und damit Sulfoxyde erzeugen.

Durch Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel aus letzteren die entsprechenden Sulfone zu erhalten, hat ihm nicht gelingen wollen.

Dies ist um so auffallender, als man nach späteren Angaben von Saytzeff[3]) und Grabowsky[4]) aus dem

---

1) Ann. Chem. Pharm. **127,** 370; vergl. **132,** 86.
2) Daselbst **139,** 354.
3) Daselbst **144,** 148.
4) Daselbst **175,** 349.

Digitized by Google

Diäthylsulfid, dem Dimethylsulfid und dem normalen Dibutylsulfid, mit Hülfe von Salpetersäure, nach Belieben sowohl die entsprechenden Sulfoxyde, als auch die Sulfone gewinnen kann.

Auf Veranlassung der Herren Prof. Dr. Kolbe und Prof. Dr. von Meyer habe ich das Verhalten der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen gegen Oxydationsmittel durch neue Versuche geprüft.

Im Laufe der Untersuchung hat sich ergeben, dass zur Erzielung günstiger Resultate möglichste Reinheit der zu verwendenden Sulfide nothwendige Bedingung ist.

Bei dem mit grösster Sorgfalt ausgeführten Fractioniren leistete mir der Linnemann'sche Platindrahtnetz-Aufsatz [1]) vorzügliche Dienste.

Alle mit Angabe der Barometerhöhe und Lufttemperatur versehenen Siedepunkte sind unter Anwendung des Platindrahtnetz-Aufsatzes in der Weise bestimmt, dass die Quecksilbersäule des Thermometers vollständig von Dämpfen umgeben war.

Nur unter Einhaltung letzterer Bedingung lassen sich vergleichbare Siedepunkte erzielen.

Durch Anwendung des Platindrahtnetz-Aufsatzes werden sogenannte Ueberhitzungserscheinungen, wie auch schon Linnemann gezeigt hat, vollkommen vermieden.

Darstellung des Diisamylsulfids.

Von dem aus der Fabrik von Kahlbaum bezogenen Isamylalkohol wurde der Theil verwendet, welcher beim Fractioniren zwischen 131 und 132° destillirte.

Zur Ueberführung des Isamylalkohols in das Chlorid diente ausschliesslich Fünffach-Chlorphosphor.

Das gereinigte Chlorid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelkalium [2]) in Sodawasserflaschen eingeschlossen und 10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **160**, 195.

[2]) Am zweckmässigsten wird diese Lösung wie folgt dargestellt. Man verwandelt geschmolzenes Aetzkali in grobes Pulver, reibt dieses

Digitized by Google

Ein Theil des Chlorids entzog sich stets der Reaction.

Nach wiederholtem Fractioniren war das erhaltene Sulfid ganz farblos und ging bei 754,7 Mm. Bar. und 10° Lufttemperatur zwischen 213—214° vollkommen über.

Behufs der

Darstellung des Diisamylsulfoxyds

wurde das Sulfid allmählich in die doppelte Menge rother rauchender Salpetersäure eingetragen.

Durch Schütteln mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Natron erstarrt das Sulfoxyd sofort.

Zweimaliges (bei Anwendung von Thierkohle einmaliges) Umkrystallisiren aus Aether und Abpressen zwischen Filtrirpapier genügt zur vollkommenen Beseitigung des Farbstoffs.

Das erhaltene Diisamylsulfoxyd schmilzt bei 37°; es besteht aus farblosen, durchsichtigen, stark fettglänzenden, biegsamen Krystallen.

Diisamylsulfon.

Wie Saytzeff war auch ich bestrebt, das gewonnene Sulfoxyd in das um ein Atom Sauerstoff reichere Sulfon überzuführen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure bei höherer Temperatur gelang dies nicht.

Mit bestem Erfolge wurde übermangansaures Kali verwendet.

5 Theile Diisamylsulfoxyd werden in einem Kolben mit etwa dem zwanzigfachen Gewicht Wasser bis über den Schmelzpunkt des Sulfoxyds erwärmt. Die entstan-

---

in einem Porcellanmörser nach und nach mit dem doppelten Gewicht 90procentigen Alkohols an und giesst die Lösung von den zurückbleibenden Unreinigkeiten in eine tarirte Flasche. In die Hälfte (oder lieber etwas weniger) dieser Lösung leitet man, nach Verdünnung mit ihrem halben Volumen Alkohol (um Ausscheidung von Krystallen zu verhüten), Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung (meist schon durch Eintreten einer violetten Färbung erkenntlich), mischt sodann die andere Hälfte der Kalilösung zu und verdünnt das Ganze mit Alkohol bis auf das vierfache Gewicht des angewandten Aetzkalis.

Digitized by Google

denen Flüssigkeitsschichten mischt man durch Umschütteln und fügt während des Schüttelns 3 Theile oder mehr übermangansaures Kali, in der dreissigfachen Menge heissen Wassers gelöst, zu, bis keine Entfärbung mehr stattfindet.

Die Uebermangansäure wird sofort zu Manganoxyd reducirt und die durch überschüssiges übermangansaures Kali rothgefärbte Flüssigkeit ist nach dem Erkalten mit einer aus glänzenden Nadeln bestehenden Krystallmasse bedeckt.

Durch Ausschütteln mit Aether wird von diesem sowohl der krystallinische Körper aufgenommen, als auch das überschüssige übermangansaure Kali zerstört.

Wendet man die Lösungen in der angegebenen Verdünnung an, so hindert das in der Flüssigkeit suspendirte Manganoxyd die rasche Abscheidung des Aethers nicht im Geringsten.

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine farblose Krystallmasse zurück, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether vollkommen rein erhalten werden kann. Die Ausbeute beträgt über 100 Procent des angewandten Sulfoxyds.

Zur Analyse wurden die Krystalle zwischen Filtrirpapier gepresst, gepulvert und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analysen[1]) gaben folgende Zahlen:

---

[1]) Alle Verbrennungen wurden mit Kupferoxyd und vorgelegtem chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, ausgeführt.

Bei den Schwefelbestimmungen wandte ich die Carius'sche Methode mit den letzten von Carius angegebenen Modificationen an. Es wurde etwa sechs Stunden lang auf 230⁰ oder auf 250—260⁰ erhitzt, nachdem (in Folge schlimmer Erfahrungen kann ich dies nur anrathen) die vorher auf 200⁰ erhitzten, sodann erkalteten Röhren einmal (durch Aufblasen) geöffnet und wieder zugeschmolzen worden waren.

Nach vollendeter Einwirkung der Salpetersäure auf die Sulfone war der Röhreninhalt niemals homogen; stets hatten sich in einer heller gefärbten Flüssigkeit dunkelgrüne Tropfen (Nitroverbindung?) abgeschieden, welche sich in Wasser unter reichlicher Gasentwicklung klar lösten.

Die Methode lieferte anfangs zu hohe Zahlen, weil das angewandte Glas, bei längerem Erhitzen auf 250⁰, durch das Salpetersäurehydrat

Digitized by Google

I. 0,3681 Grm. lieferten 0,7878 Grm. CO_2 und 0,3593 Grm. H_2O.
II. 0,3271 „ „ 0,6973 „ „ „ 0,3170 „ „
III. 0,2047 „ „ 0,2301 „ Ba SO_4.
IV. 0,2155 „ „ 0,2453 „ „

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\} SO_2$			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10} =	120	58,26	58,37	58,14	—	—
H_{22} =	22	10,68	10,85	10,77	—	—
S =	32	15,53	—	—	15,44	15,63
O_2 =	32	15,53	—	—	—	—
	206	100,00				

Diese Zahlen erweisen, dass die neue Substanz auf ein Molekül Diisamylsulfid zwei Atome Sauerstoff enthält, aus späteren Versuchen wird sich ergeben, dass sie wirklich ein Sulfon ist.

Das Diisamylsulfon krystallisirt in büschelförmig gruppirten, langen, luftbeständigen Nadeln, welche sich schon im Aeussern von den fettig aussehenden Krystallen des Sulfoxyds durch Glasglanz und grössere Härte unterscheiden; es ist fast geruchlos und besitzt einen süsslich brennenden Geschmack.

Bei 31° schmilzt es zur farblosen Flüssigkeit, siedet erst bei 295°, aber ohne irgend erhebliche Zersetzung zu erfahren, und liefert ein farbloses, bald krystallinisch erstarrendes Destillat.

Mit Wasserdämpfen ist es nur in geringem Maasse flüchtig.

Gegen Lösungsmittel verhält sich das Diisamylsulfon dem Sulfoxyd ähnlich.

Von kaltem wie von heissem Wasser und wässrigen Lösungen der Alkalien wird das Sulfon nur wenig, von Al-

sehr stark angegriffen wurde. Oft waren die Wandungen der Röhre nach dem Erkalten mit zahlreichen Rhomboëdern von Natronsalpeter bedeckt.

Als der Inhalt der Röhre zunächst auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit und nach Zusatz von etwas Chlornatrium, mit Salzsäure zur Trockne verdampft wurde, liessen die Resultate nichts mehr zu wünschen übrig.

Digitized by Google

kohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber in fast jedem Verhältniss aufgenommen.

Es ist äusserst leicht löslich in concentrirter Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure, wird jedoch schon durch Zusatz von Wasser aus diesen Lösungen als ein später erstarrendes Oel wieder abgeschieden.

Charakteristisch für das Sulfon, im Gegensatz zum Sulfoxyd, ist seine grosse Beständigkeit in der Hitze und bei der Einwirkung chemischer Agentien.

Wie bemerkt, verträgt das Sulfon hohe Temperaturen, nicht so das Sulfoxyd; dieses zersetzt sich beim Destilliren unter Ausgabe weisser erstickender, sauer reagirender Dämpfe und liefert ein Destillat, welches dem Sulfid ähnlich riecht und von Salpetersäure wieder energisch angegriffen wird.

Während Zink und Schwefelsäure das Diisamylsulfoxyd leicht zu Sulfid reduciren, bleibt das Sulfon bei Behandlung mit Zink und Schwefelsäure, Zink und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol, als auch bei Einwirkung von Natrium- oder Kaliumamalgam in wässriger alkalischer oder saurer Flüssigkeit, auch nach Zufügung von Alkohol, unverändert.

Zink, in wässriger schwefliger Säure gelöst (hydroschweflige Säure), führt das Diisamylsulfoxyd in Sulfid über, nicht das Sulfon.

Trocken mit Kaliumamalgam erhitzt, zeigt das Sulfon bei 120^0 noch keine Veränderung, bei 130^0 tritt plötzlich Verpuffung unter Abscheidung von Kohle ein; mit knetbarem Natriumamalgam lässt es sich dagegen bis zu seiner Siedetemperatur erhitzen, ohne dass Entzündung eintritt. Bei letzterer Behandlung wird kein Geruch nach Sulfid wahrgenommen.

In siedendes Sulfon eingetragener Zinkstaub bewirkt keine Zersetzung.

Trägt man das Sulfoxyd in rauchende Jodwasserstoffsäure ein, so scheidet sich unter starker Wärmeentwicklung sofort ein schwarzbraunes Oel ab, und nach Entfernung des Jods durch Quecksilber, auch schon nach Verdünnung

Digitized by Google

mit Wasser, tritt der intensive Geruch nach Diisamylsulfid auf.

Das Sulfon löst sich dagegen in rauchender Jodwasserstoffsäure ohne jede Veränderung auf; erst beim Erhitzen auf 130° scheidet sich eine durch Jod dunkel gefärbte leichte Schicht ab, die kein Sulfid enthält und hauptsächlich aus unverändertem Sulfon besteht.

Die Ausscheidung des Jods ist vielleicht nur durch Dissociation des Jodwasserstoffs veranlasst.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt äusserst heftig auf Diisamylsulfoxyd unter Rückbildung von Sulfid, lässt dagegen das Sulfon vollkommen unverändert.

Auch übermangansaures Kali greift das Sulfon, wie ja die Art der Darstellung desselben zeigt, nicht weiter an, sondern tritt nur mit dem Sulfoxyd in Reaction.

Diisobutylsulfid.

Isobutylalkohol aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Nur der Theil, welcher zwischen 106,5 und 108,5° überging, ist zur Darstellung des Sulfids verwendet.

In durch Kältemischung abgekühlten Isobutylalkohol lässt man ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure so langsam einfliessen, dass das zum Umrühren dienende Thermometer stets etwa + 10° zeigt.

Nach 12—24stündigem Stehen an einem kühlen Ort wird die rohe Isobutylschwefelsäure in die etwa $3^1/_2$fache Gewichtsmenge Wasser gegossen und, bis zur stark alkalischen Reaction, mit einer concentrirten (1 : 1) Lösung von kohlensaurem Kali[1]) versetzt.

Die Salzlösung dampft man in einer Schale ein, bis sich der grösste Theil des schwefelsauren Kalis ausgeschieden hat, füllt den gesammten Schaleninhalt in eine Retorte und destillirt mit der berechneten Menge einer

[1]) Verwendung von kohlensaurem Kalk ist nicht zu empfehlen, da die sich abscheidende grosse Menge schwefelsauren Kalks sich nur schwierig vollständig auswaschen lässt.

Digitized by Google

concentrirten wässrigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium langsam aus dem Oelbade, bis nichts mehr übergeht.

So lange der Inhalt der Retorte noch zum Theil flüssig ist, muss, zur Vermeidung des Schäumens und Uebersteigens, starkes Erhitzen vermieden werden.

Das in der Vorlage auf Wasser schwimmende Rohprodukt wurde nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium fractionirt und dabei ausser Diisobutylsulfid, welches bei 752 Mm. Barom. und + 7,5° Lufttemperatur constant bei 170,5° überging, noch ein zweiter schwefelhaltiger Körper erhalten, der bei 88° siedet, dessen Natur ich aber noch nicht kenne.

Diisobutylsulfid hat bei + 10° das specifische Gewicht 0,8363.

Nach A. Saytzeff und Grabowsky[1]) siedet das Diisobutylsulfid bei 172—173°.

Diese Angabe differirt von der obigen mehr, als es den Zahlen nach scheinen möchte, indem Saytzeff und Grabowsky bei der Bestimmung des Siedepunktes das Thermometer nur bis 0° in die Dämpfe eintauchen liessen und somit die Ausdehnung des Quecksilberfadens vernachlässigten.

Zur

Darstellung des Diisobutylsulfoxyds

trägt man Diisobutylsulfid langsam in die doppelte Menge abgekühlter Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. ein.

Die Mischung wird auf gelinde erwärmtem Wasserbade von der überschüssigen Salpetersäure befreit und in einem Scheidetrichter mit concentrirter Lösung von kohlensaurem Natron neutralisirt.

Das Sulfoxyd scheidet sich hierbei als gelbes, leichtes Oel ab.

Man schüttelt mit Aether aus, concentrirt die ätherische Lösung auf das 4—5fache Volumen des angewandten Sulfids, wäscht dieselbe zwei Mal mit wenig Wasser, wo-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **171**, 255.

Digitized by Google

durch fast aller Farbstoff entzogen wird, und verdunstet den Aether bei gelinder Wärme.

Es hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches beim Erkalten zu einer, aus verfilzten Nadeln bestehenden Krystallmasse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 85 Procent des Sulfids.

Um das Sulfoxyd rein zu erhalten, erwärmt man es, nach vorherigem Auspressen zwischen Filtrirpapier, mit einer höchst geringen Menge Aether, lässt erkalten und presst die abgeschiedene Krystallmasse nochmals zwischen Filtrirpapier.

Aus dem zur Reinigung der ätherischen Lösung benutzten Waschwasser sondert sich beim Eindampfen in gelinder Wärme noch einiges Sulfoxyd ab, welches durch Ausziehen der noch nicht ganz erkalteten Flüssigkeit mit Aether gewonnen werden kann.

Die Gesammtausbeute beträgt nahezu 100 Procent des Sulfids.

Eine Verbrennung des Sulfoxyds gab folgende Zahlen:

0,3372 Grm. lieferten 0,7302 Grm. CO_2 und 0,3361 Grm. H_2O.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}SO$		Gefunden.
C_8	96	59,26	59,06
H_{18}	18	11,11	11,07
S	32	19,75	—
O	16	9,88	—
	162	100,00	

Diisobutylsulfoxyd ist in warmem Wasser schwer löslich, während weniger als zwei Theile Wasser von gewöhnlicher Temperatur zu seiner Lösung hinreichen. Eine solche Lösung trübt sich schon durch die Wärme der Hand, indem sich Sulfoxyd in Form von Oeltröpfchen ausscheidet.

Der Schmelzpunkt des Diisobutylsulfoxyds liegt bei 68,5° und ist derselbe, gleichviel, ob bei der Darstellung des Sulfoxyds Salpetersäure von 1,30 oder 1,40 oder 1,51

Digitized by Google

spec. Gew. gebraucht wird, ob dabei kohlensaures Natron und Aether zur Verwendung kommen oder nicht.

Saytzeff und Grabowsky geben an, dass das Diisobutylsulfoxyd in Wasser fast unlöslich sei und bei 41° schmelze.

Jedenfalls haben sie nicht ganz reines Sulfid verarbeitet.

Bei zahlreichen, mannigfach modificirten Darstellungen des Sulfoxyds wurde von mir das Auftreten syrupartiger Produkte, welche Saytzeff und Grabowsky viel zu schaffen machten, niemals beobachtet.

Diisobutylsulfon.

Seine Darstellung gelingt in folgender Weise.

100 Theile Diisobutylsulfoxyd werden in 1000 Theilen Wasser gelöst und mit etwa 63 Theilen übermangansaurem Kali, in der 30fachen Menge Wasser gelöst, oxydirt.

Nach Zerstörung der überschüssigen Uebermangansäure durch ameisensaures Natron extrahirt man das Sulfon durch etwa sechsmaliges Ausschütteln mit reinem Aether, concentrirt die ätherische Lösung durch Destillation, wäscht sie mehrmals mit Wasser, filtrirt durch ein mit Aether benetztes Filter, verdunstet den Aether und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Die Ausbeute kommt der berechneten fast gleich.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:

I. 0,2298 Grm. lieferten 0,4538 Grm. CO_2 und 0,2112 Grm. H_2O.
II. 0,2213 „ „ 0,2877 „ Ba SO_4.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\} SO_2$			Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_8	96	53,93	53,86	—
H_{18}	18	10,11	10,21	—
S	32	17,98	—	17,85
O_2	32	17,98	—	—
	178	100,00		

Diisobutylsulfon ist eine glycerindicke, farblose Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch, welche in

einer Kältemischung vollständig zu einer blendend weissen, grossblättrig krystallinischen, erst bei 17° wieder schmelden Masse erstarrt.

Bei 18° besitzt dies Sulfon das spec. Gew. 1,0056.

Gegen Lösungsmittel verhält es sich gleich dem Diisoamylsulfon.

Diesem gleicht es auch vollkommen bezüglich seiner physikalischen und chemischen Beständigkeit, wie sich das Diisobutylsulfoxyd dem Diisamylsulfoxyd an die Seite stellt.

Diisobutylsulfon siedet bei 265°, ohne wesentliche Zersetzung zu erfahren; beim Erhitzen des Sulfoxyds zeigen sich die beim Diisamylsulfoxyd beschriebenen Erscheinungen.

Zink oder Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure, Jodwasserstoffsäure, Fünffach-Chlorphosphor und übermangansaures Kali wirken nur auf das Sulfoxyd, nicht auf das Sulfon ein.

Isamyläthylsulfid.

Bei der Darstellung dieses Sulfids wurde die von A. Saytzeff[1]) angegebene Vorschrift befolgt.

Das verwendete Isamylsulfhydrat siedete bei 756 Mm. Barom. und + 10° Lufttemperatur constant bei 119,5°; das gewonnene Isamyläthylsulfid ging bei 754,7 Mm. Barom. und + 10° Lufttemperatur vollkommen zwischen 159,7 und 160,1° über.

Aus dem Sulfid durch Salpetersäure erhaltenes

Isamyläthylsulfoxyd

ist eine dickliche, goldgelbe, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt.

Die Eigenschaften des Sulfoxyds blieben dieselben, gleichviel ob rothe rauchende, concentrirte oder verdünnte Salpetersäure zu seiner Darstellung gedient hatte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **139**, 361.

Digitized by Google

Bei der Verbrennung wurde der Kohlenstoffgehalt stets über ein halbes Procent zu niedrig gefunden.

Entfärbung mittelst Thierkohle gelang nicht, auch waren anderweitige Versuche zur Reinigung wegen des flüssigen Aggregatzustandes, der Leichtlöslichkeit in Wasser und der beim Erwärmen eintretenden Zersetzung ohne Erfolg.

Isamyläthylsulfon

wird wie folgt erhalten.

Man trägt 1 Theil Isamyläthylsulfid in 2 Theile abgekühlte Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. allmählich ein, sättigt diese Mischung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron und behandelt weiter in der für die Darstellung des Diisobutylsulfons angegebenen Weise mit (etwa 0,8 Theilen) übermangansaurem Kali.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2847 Grm. lieferten 0,5345 Grm. CO_2 und 0,2534 Grm. H_2O.
II. 0,2027 „ „ 0,2875 „ Ba SO_4.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$			Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_7	84	51,22	51,20	—
H_{16}	16	9,76	9,89	—
S	32	19,51	—	19,48
O_2	32	19,51	—	—
	164	100,00		

Isamyläthylsulfon ist eine dickliche, farb- und geruchlose Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt.

Einmal fest geworden, schmilzt das Sulfon erst wieder bei $+ 13,5^0$.

Sein Siedepunkt liegt bei 270^0. Sein spec. Gewicht ist bei 18^0 1,0315.

Gegen Lösungsmittel verhält es sich den beiden schon beschriebenen Sulfonen gleich.

Die Verschiedenheiten, welche im Verhalten des

Digitized by Google

Diisobutylsulfoxyds einerseits, des entsprechenden Sulfons andererseits hervortreten, zeigen sich in gleicher Weise auch zwischen Isamyläthylsulfoxyd und seinem Sulfon.

Da v. Oefele[1]) das Diäthylsulfon, A. Saytzeff[2]) das Dimethylsulfon und Grabowsky[3]) das normale Dibutylsulfon als durch Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirbare Verbindungen beschreiben, so ist zu erwarten, dass die neuen, durch übermangansaures Kali gewonnenen Sulfone sich gegen Reductionsmittel ebenso verhalten werden, vorausgesetzt, dass sie mit den obigen Sulfonen gleiche Constitution besitzen.

Um festzustellen, ob die neuen Verbindungen den bekannten Sulfonen wirklich entsprechen, musste zunächst Diäthylsulfon genau nach der von v. Oefele gegebenen Vorschrift dargestellt und auf sein Verhalten geprüft werden.

Zur Gewinnung von

Diäthylsulfid

wurde äthyl-ätherschwefelsaures Kali mit concentrirtem wässrigem Einfach-Schwefelkalium destillirt.

Nach wiederholtem Fractioniren des über Phosphorsäureanhydrid getrockneten Rohproduktes ging, bei 754,7 Mm. Barom. und + 10° Lufttemperatur, der grösste Theil desselben constant bei 91,9° über.

Diäthylsulfon.

Reines Diäthylsulfid wurde in das doppelte Gewicht rother rauchender Salpetersäure eingetragen.

Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure auf dem Wasserbade hinterblieb ein in der Kälte

---

1) Ann. Chem. Pharm. **132**, 90.
2) Daselbst **144**, 153.
3) Daselbst **175**, 351.

Digitized by Google

krystallinisch erstarrender Syrup, welcher übermangansaures Kali sofort reducirte und, mit den mehrerwähnten Reductionsmitteln behandelt, alsbald den Geruch nach Diäthylsulfid entwickelte.

Auch nachdem mehrmals mit rother rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade abgedampft war, gaben die ausgeschiedenen, abgepressten Krystalle, deren Schmelzpunkt, in Uebereinstimmung mit der Angabe v. Oefele's, bei 70° lag, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure den Geruch nach dem Sulfid; sie reducirten auch übermangansaures Kali, jedoch im Verhältniss zu der grossen Quantität der angewandten Krystalle in so geringer Menge, dass nur eine Verunreinigung die Reduction veranlasst haben konnte.

Nach langem Erhitzen mit reinem Salpetersäurehydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 100° verhielt sich das Produkt, ganz wie die neuen Sulfone, sowohl gegen übermangansaures Kali, als auch gegen Reductionsmittel vollkommen indifferent und schmolz bei 72°.

Besondere Versuche erwiesen, dass das nach Saytzeff mittelst verdünnter Salpetersäure erhaltene flüssige salpetersaure Diäthylsulfoxyd, wie das ebenfalls flüssige freie Diäthylsulfoxyd, von übermangansaurem Kali sofort oxydirt, und von Jodwasserstoffsäure oder Zink und Schwefelsäure ebenso schnell reducirt werden.

Die Angabe, dass Diäthylsulfon durch Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirt werde, beruht somit darauf, dass das untersuchte Präparat mit Diäthylsulfoxyd verunreinigt gewesen ist.

Oxydation des Diäthylsulfids durch übermangansaures Kali.

Zur Darstellung des Diäthylsulfons kann auch übermangansaures Kali dienen.

Man trägt so viel Diäthylsulfid in eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali (1:30) ein, dass beim

Digitized by Google

Schütteln die rothe Farbe verschwindet, setzt wieder übermangansaures Kali in geringem Ueberschuss zu, erwärmt, filtrirt das ausgeschiedene Manganoxyd ab, entfärbt das Filtrat durch etwas Eisenvitriol, filtrirt nochmals, säuert mit Schwefelsäure an, übersättigt mit Ammon und dampft auf dem Wasserbade zu einem geringen Volumen ein.

Durch Eindampfen zur Trockne würde nothwendig ein Verlust des bei Wasserbadwärme schon reichlich verdunstenden Sulfons herbeigeführt werden.

Zweckmässig vermischt man die concentrirte Lösung mit hochgradigem Alkohol, erwärmt, filtrirt die ausgeschiedenen schwefelsauren Salze ab, dunstet die alkoholische Lösung auf gelinde erhitztem Wasserbad ein und trocknet schliesslich im Exsiccator über Schwefelsäure.

Aus dem Rückstande wird das Diäthylsulfon durch Alkohol extrahirt; es scheidet sich bei langsamem Eindunsten der alkoholischen Lösung in trefflich ausgebildeten rhombischen Tafeln aus.

Das erhaltene Diäthylsulfon stimmt in allen Eigenschaften mit dem durch Salpetersäure bei höherer Temperatur gewonnenen Präparat überein.

Dimethylsulfid

wurde gewonnen durch Destillation von rohem methyläthberschwefelsaurem Kali mit concentrirtem wässrigem Einfach-Schwefelkalium.

Wie sich beim Fractioniren ergab, hatten sich nur geringe Mengen leicht zu trennender Nebenprodukte gebildet.

Das reine Dimethylsulfid ging bei 754,7 Mm. Barom. und + 10^0 Lufttemperatur vollständig zwischen 37,1 und 37,5^0 über.

Dimethylsulfon.

Gegen übermangansaures Kali verhält sich das Dimethylsulfid genau wie Diäthylsulfid, und nach dem für die Darstellung von Diäthylsulfon angegebenen Verfahren

Digitized by Google

lässt sich aus dem Dimethylsulfid das Dimethylsulfon gewinnen.

Aus der alkoholischen Lösung schiesst es in langen, dicken, farblosen, prachtvoll glänzenden Nadeln an, welche bei 109° schmelzen und bei 107° wieder erstarren.

Dimethylsulfon, in der angegebenen Weise dargestellt, verhält sich gegen die mehrerwähnten Reductionsmittel ebenso indifferent, wie die schon beschriebenen Sulfone; dagegen wird das mit Hülfe von verdünnter Salpetersäure (1,2 spec. Gew.) aus Dimethylsulfid gewonnene Dimethylsulfoxyd (ebenso dessen salpetersaure Verbindung) durch genannte Agentien sofort reducirt.

Sicherlich hat auch hier ein mit Sulfoxyd verunreinigtes Sulfon die irrige Angabe veranlasst, dass das Sulfon durch nascirenden Wasserstoff reducirt werde.[1])

Methyläthylsulfid

wurde nach Claesson's[2]) Vorschrift durch Destilliren einer alkoholischen Lösung von Aethylnatriummercaptid[3]) mit Methyljodid dargestellt.

Das reine Sulfid ging bei 754,7 Mm. Barom. und + 10° Lufttemp. constant bei 68° über.

Das Methyläthylsulfid reducirt übermangansaures Kali sofort.

---

[1]) Von der experimentellen Berichtigung der Angabe Grabowsky's, dass normales Dibutylsulfon durch Zink und Schwefelsäure Reduction erleide, wurde vorerst wegen der schwierigen Beschaffung des Sulfids Abstand genommen.

[2]) Dies. Journ. [2] **15**, 174.

[3]) Aus dem durch Destillation von äthylätherschwefelsaurem Kali mit wässrigem Kaliumsulfhydrat erhaltenen, getrockneten, mit Diäthylsulfid verunreinigten Aethylmercaptan wird bei Anwendung des Platindrahtnetz-Aufsatzes durch Fractioniren leicht völlig reines, bei 753 Mm. Barom. und 13° Lufttemp. constant bei 36° übergehendes Mercaptan gewonnen. (Vergl. Claesson, dies. Journ. [2] **15**, 194.)

Digitized by Google

Zur Darstellung von

Methyläthylsulfon[1])

verfährt man wie bei Diäthylsulfon, mit dem Unterschiede, dass aus dem nach Abdunsten des Alkohols erhaltenen Rückstande das Sulfon mit warmem Aether extrahirt wird.

Man giebt die gepulverte trockne Masse in einen Kolben und erwärmt mit soviel Aether, bis keine schweren Oeltropfen (geschmolzenes Sulfon) mehr wahrzunehmen sind.

Beim Erkalten des Aethers scheidet sich das Sulfon in feinen, blendend weissen Nädelchen aus, welche geruchlos sind, bei 36° schmelzen, aber oft erst nach langer Zeit, sofort jedoch beim Hineinwerfen eines Kryställchens, wieder erstarren.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,4086 Grm. lieferten 0,4986 Grm. CO_2 und 0,2758 Grm. H_2O.
II. 0,1650 „ „ 0,3509 „ Ba SO_4.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$			Gefunden.	
			I.	II.
C_3	36	33,33	33,28	—
H_8	8	7,41	7,50	—
S	32	29,63	—	29,21
O_2	32	29,63	—	—
	108	100,00		

In Wasser und Alkohol löst sich das Methyläthylsulfon leicht; von kaltem Aether und von Schwefelkohlenstoff wird es nur wenig aufgenommen. Benzol, Chloroform und Säuren lösen es fast in jedem Verhältniss.

Auch dieses Sulfon destillirt unzersetzt und zeigt gegen nascirenden Wasserstoff, Jodwasserstoffsäure und

[1]) Methyläthylsulfon wird äusserst schwer von Salpetersäure angegriffen. Nach fünfstündigem Erhitzen mit Salpetersäurehydrat auf 240° waren nur 5,5 % seines Schwefels in Schwefelsäure verwandelt. Zur vollständigen Zersetzung musste 10 Stunden auf 260° erhitzt werden.

Fünffach-Chlorphosphor dieselbe Indifferenz wie die anderen Sulfone.

Methyläthylsulfoxyd schliesst sich in seinem Verhalten bei Einwirkung höherer Temperatur, sowie gegen chemische Agentien den beschriebenen Sulfoxyden vollkommen an.

Zur Bestätigung der von Kolbe 1860 ausgesprochenen Ansicht, dass die Sulfone den Acetonen analog constituirt sind, hat Kalle[1]) versucht, einen acetonartigen Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} SO_2$, d. i. Phenyläthylsulfon, darzustellen, bekanntlich nicht mit dem erwarteten Erfolge.

Uebermangansaures Kali schien ein geeignetes Mittel, diese, gleichzeitig ein aromatisches und ein Fett-Radical enthaltende Verbindung aus Phenyläthylsulfid zu gewinnen.

Das zur Darstellung des letzteren verwendete

Phenylmercaptan

wurde nach Kekulé[2]) durch Destillation von Phenol mit Fünffach-Schwefelphosphor erhalten.

Bei Anwendung von 10 Molekülen Phenol (500 Grm.) auf 1 Molekül Schwefelphosphor konnten aus dem Destillat durch Fractioniren, unter Anwendung von Platindrahtnetz, nur 30 Grm. zwischen 167—168° übergehendes Mercaptan isolirt werden.

Verwendung einer verhältnissmässig grösseren Menge Schwefelphosphor hatte Verringerung der Ausbeute zur Folge.

Auch das fast constant siedende Mercaptan enthielt immer noch kleine Mengen Phenol, wie daraus erhellt, dass die letzten Tropfen, welche im Fractionirkolben zurückblieben, in der Kälte erstarrten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **119**, 153.

[2]) Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 194.

Natriumphenylmercaptid. — Jenes mit Phenol verunreinigte Phenylmercaptan wurde mit der zehnfachen Menge reinen Aethers vermischt und mit grossen Stücken Natrium am Rückflusskühler bis zur Beendigung der Reaction erwärmt.

Aus dem Phenol ist dadurch in Aether lösliches Natriumphenylat entstanden, von dem das in Aether unlösliche Natriumphenylmercaptid sich durch Absaugen der ätherischen Lösung und Auswaschen mit Aether leicht vollkommen trennen lässt.

Phenyläthylsulfid

entsteht durch kurzes Erhitzen von Natriumphenylmercaptid mit einem Ueberschuss — dem dreifachen Gewicht — Jodäthyl (in Glasröhren) auf 120°.

Vermischt man den Röhreninhalt mit Wasser, so scheidet sich eine schwere Schicht ab, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und nachherigem Trocknen über Chlorcalcium der fractionirten Destillation unterworfen wird.

Das nach Entfernung des Jodäthyls zurückbleibende Phenyläthylsulfid geht bei 743,5 Mm. Barom. und + 11° Lufttemp. bei 204° über.

Es ist eine stark lichtbrechende, eigenthümlich unangenehm riechende Flüssigkeit von 1,0315 spec. Gewicht bei + 10°.

Phenyläthylsulfon.

Uebermangansaures Kali in wässriger Lösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf das Phenyläthylsulfid kaum ein.

Man giebt das Phenyläthylsulfid behufs Oxydation in einen Kolben und erwärmt im Wasserbade mit so viel einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 30), bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet.

In einigen Stunden ist die Reaction beendet (4 Theile Sulfid erfordern etwa 7 Theile übermangansaures Kali).

Die letzten Spuren von Sulfid werden durch Erwärmen des Kolbeninhalts in einer Porcellanschale entfernt.

Digitized by Google

Schüttelt man, nach Zerstörung des überschüssigen übermangansauren Kalis durch ameisensaures Natron, mit Aether aus, so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten einen krystallinischen Körper.

Das durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigte Produkt gab bei der Analyse auf die Zusammensetzung des Phenyläthylsulfons stimmende Zahlen.

Analyse:

I. 0,4143 Grm. lieferten 0,8570 Grm. CO_2 und 0,2229 Grm. H_2O.
II. 0,1281 „ „ 0,1745 „ $Ba\,SO_4$.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} SO_2$		Gefunden.	
			I.	II.
C_8	96	56,47	56,41	—
H_{10}	10	5,88	5,98	—
S	32	18,825	—	18,71
O_2	32	18,825	—	—
	170	100,000		

Phenyläthylsulfon krystallisirt in farb- und geruchlosen, dicken Tafeln, die bei 42° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, oft aber erst nach langer Zeit wieder erstarren.

In kaltem Wasser ist Phenyläthylsulfon schwer, in heissem leichter löslich. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ebenso concentrirte Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure (weniger Salzsäure) nehmen es leicht auf. Aus der Lösung in Säuren scheidet Wasser milchig ölige Tropfen ab.

Durch Erhitzen bis zum Sieden erleidet das Sulfon keine Zersetzung.

Gegen nascirenden Wasserstoff, Jodwasserstoffsäure und Fünffach-Chlorphosphor zeigt sich das Phenyläthylsulfon ebenso beständig, wie die vorhergehenden Sulfone.

An dieser Stelle möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Schmelzpunkte der erhaltenen gemischten Sulfone im Vergleich zu den Schmelzpunkten der ihnen

Digitized by Google

nächstverwandten, zwei Mal dasselbe Radical enthaltenden Sulfone auffallend tief liegen, wie folgende Zusammenstellung ausweist:

	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$	13.5	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}SO_2$	31
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2 = 72$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$	36	$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_2$	109
	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_2$	42	$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}SO_2$	128

Claus und Kühtze[1]) haben angegeben, dass Diisopropylsulfid bei der Behandlung mit Salpetersäure, abweichend von den übrigen Dialkylsulfiden, nicht Sulfon oder Sulfoxyd, sondern Isopropylsulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure liefere.

Um zu prüfen, ob übermangansaures Kali die Gewinnung des sich von einem secundären Alkohol ableitenden Sulfons ermögliche, wurde

Diisopropylsulfid

durch Destillation von reinem Isopropyljodid mit alkoholischem Einfach-Schwefelkalium dargestellt.

Durch Fractioniren konnte aus dem über Chlorcalcium und Phosphorsäureanhydrid getrockneten rohen Sulfid ein bei 763,1 Mm. Barom. und 12,5° Lufttemp., bei 120,5° constant siedendes Produkt abgeschieden werden.

Diisopropylsulfon.

Wird Diisopropylsulfid in eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali (1 : 30) eingetragen, so findet nach einiger Zeit eine sich durch Abscheidung von Manganoxyd und Erwärmung bekundende Reaction statt.

Verfährt man mit der Mischung weiter, wie in der Vorschrift zur Darstellung des Diäthylsulfons (S. 16) an-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 533.

gegeben ist, mit dem Unterschiede, dass man zum letzten Extrahiren statt des Alkohols reinen Aether verwendet, so hinterlässt die ätherische Lösung nach dem Eindunsten eine krystallinische Masse, welche, der Analyse unterworfen, auf die Zusammensetzung des Diisopropylsulfons stimmende Zahlen lieferte.

I. 0,4115 Grm. gaben 0,7210 Grm. CO_2 und 0,3469 Grm. H_2O.
II. 0,2234 „ „ 0,3440 „ $Ba SO_4$.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_3 H_7 \\ C_3 H_7 \end{matrix}\right\} SO_2$			Gefunden.	
			I.	II.
C_6	72	48,00	47,79	—
H_{14}	14	9,33	9,37	—
S	32	21,335	—	21,15
O_2	32	21,335	—	—
	150	100,000		

Diisopropylsulfon ist krystallinisch, farb- und geruchlos, schmilzt bei 36°, derselben Temperatur, bei welcher das Methyläthylsulfon flüssig wird. Mit diesem theilt es auch die Eigenschaft, einmal geschmolzen oft Tage lang flüssig zu bleiben, durch einen Krystallsplitter aber sofort krystallinisch zu erstarren.[1])

Sowohl in kaltem, als heissem Wasser ist das Diisopropylsulfon äusserst leicht löslich. Gegen andere Lösungsmittel verhält es sich wie Phenyläthylsulfon, nur findet bei Zusatz von Wasser zu den Säurelösungen keine Abscheidung statt.

Bei Einwirkung von höherer Temperatur, von Wasserstoff im stat. nasc., Jodwasserstoffsäure und Fünffach-Chlorphosphor zeigt es ein den beschriebenen Sulfonen gleiches Verhalten.

---

[1]) Die meisten Sulfone zeigen bezüglich des Erstarrens ähnliche Erscheinungen.

Digitized by Google

Die Darstellung von Diisopropylsulfoxyd, sowie Phenyläthylsulfoxyd wurde in Ermangelung geeigneter Methoden unterlassen. (Vergl. übrigens spätere Versuche — S. 472, Anm. 1.)

Einwirkung übermangansaurer Salze auf Sulfide, welche Säureradicale enthalten.

A. Saytzeff[1]) hat bereits den Thiacetsäureäthyläther und das Thiacetsäureanhydrid auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure geprüft und aus seinen Beobachtungen den Schluss gezogen, dass „Verbindungen des zweiatomigen Schwefels, welche Säureradicale oder Alkohol- und Säureradicale enthalten, ohne Zerstörung des Moleküls nicht im Stande seien, Sauerstoff aufzunehmen."

Wegen ihrer grösseren Beständigkeit stellten die Aether der Thiosäuren die Gewinnung sulfonartiger Produkte eher in Aussicht als die Anhydride.

Thiacetsäure-Aethyläther oder Acetyläthylsulfid

wurde, nach dem von Saytzeff angewandten Verfahren, aus Aethylnatriummercaptid und Chloracetyl gewonnen.

Versetzt man das Produkt mit Wasser, so resultirt eine Mischung, in der viele Unreinigkeiten suspendirt sind. Der Thiacetsäureäther wird daraus bequem durch Ausschütteln mit Aether isolirt.

Der reine Thiacetsäureäthyläther geht bei 749,3 Mm. Barom. und 14^0 Lufttemp. zwischen 116,0 und 116,2^0 über.

Oxydation des Thiacetsäureäthyläthers.

Eine wässrige Lösung von übermangansaurem Kali wirkt auf den Thiacetsäureäther nur wenig ein, dagegen wird eine selbst verdünnte Lösung von übermangansaurem Silber sofort dadurch entfärbt.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 642.

Oxydirt man Thiacetsäureäther mit einer wässrigen Lösung von übermangansaurem Silber (1 : 100), so enthält die vom abgeschiedenen Manganoxyd und Silberoxyd abfiltrirte Flüssigkeit nur Silber- und Mangansalze.

Wird nach Ausfällung des Silbers durch Schwefelwasserstoff die filtrirte Lösung eingedampft, so entweicht Essigsäure.

Aus dem Rückstande erhält man durch successive Behandlung mit Barytwasser und Kohlensäure ein in durchsichtigen Tafeln krystallisirendes Barytsalz.

Die Analyse der zwischen Filtrirpapier gepressten Krystalle lieferte auf die Zusammensetzung des äthylsulfonsauren Baryts stimmende Zahlen.

I. 0,1990 Grm. verloren bei 140° 0,0092 Grm. H_2O.

II. 0,1898 Grm. entwässerte Substanz gaben, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,1245 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_2H_5SO_2O \\ C_2H_5SO_2O \end{matrix}\right\} Ba + H_2O$		Gefunden. I.	Gefunden. II.
1 H_2O	4,83	4,62	—
Berechn. auf trockne Substanz.			
Ba	38,59	—	38,57

Die Reaction ist im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S}_{\text{Thiacetsäure-Aethyläther.}} + H_2O + O_3 = \underbrace{CH_3COOH}_{\text{Essigsäure.}} + \underbrace{C_2H_5SO_2OH}_{\text{Aethylsulfonsäure.}}$$

Viel schwieriger als die Aether der Thiacetsäure werden die Aether der Thiobenzoësäure von Wasser und Alkalien angegriffen.

Auf

Thiobenzoësäureisamyläther oder Benzoylisamylsulfid

wirken Lösungen von übermangansaurem Kali und übermangansaurem Silber, auch bei Wasserbadwärme, nur äusserst langsam ein.

Digitized by Google

Thiobenzoësäureäthyläther oder Benzoyläthylsulfid,

nach Tüttscheff[1]), durch Einwirkung von Aethyl-Bleimercaptid auf Benzoylchlorid dargestellt, entfärbt eine Lösung von übermangansaurem Silber (1:100) bei Gegenwart von Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Oxydation von Benzoyläthylsulfid.

Zu 5 Grm. Sulfid wurde nach und nach unter Umschütteln eine, 18 Grm. Schwefelsäurehydrat enthaltende, Lösung von 12 Grm. übermangansaurem Silber gegeben.

Nach Beseitigung des überschüssigen Sulfids, sowie des ausgeschiedenen Mangan- und Silberoxyds durch Filtriren wurde das farblose Filtrat mit einem ganz geringen Ueberschuss von Barythydrat neutralisirt, filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt.

Eine Probe der Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten nur Mangan- und Silbersalze.

Beim Destilliren dieser Salze mit verdünnter Schwefelsäure, unter Einleiten von Wasserdämpfen, ging in das Destillat Benzoësäure[2]) über.

Eine andere Probe lieferte, nach Beseitigung der Benzoësäure durch schwefelsaures Eisenoxyd, bei Behandlung mit Barytwasser und Kohlensäure äthylsulfonsauren Baryt.

Analyse des zwischen Filtrirpapier gepressten Salzes:

I. 0,3012 Grm. verloren bei 140° 0,0140 Grm. H_2O.

II. 0,2872 Grm. trockne Substanz hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1885 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Chem. Jahresber. 1863, S. 483.

[2]) Das Benzoyläthylsulfid war durch Waschen mit verdünnter Kalilauge vollkommen von Benzoylchlorid und Benzoësäure befreit worden.

Digitized by Google

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_5SO_2\\C_2H_5SO_2\end{matrix}\right\}Ba + H_2O$		Gefunden. I.	II.
1 H_2O	4,83	4,65	—
Ber. auf trockne Substanz.			
Ba	38,59	—	38,59

Demnach erfährt auch das Benzoyläthylsulfid durch Einwirkung von übermangansaurem Silber eine Spaltung des Moleküls; selbst wenn die Reaction in der Kälte, in saurer Lösung und bei Gegenwart überschüssigen Sulfids sich vollzieht.

Diese Versuche sprechen zu Gunsten der oben angeführten Saytzeff'schen Ansicht, dass Sulfide, welche Säureradicale enthalten, nicht im Stande sind, ohne Zerstörung des Moleküls Sauerstoff aufzunehmen, doch darf man sich nicht verhehlen, dass bei der Bildung der beobachteten Spaltungsproducte Wasser eine Hauptrolle spielt, und dass vielleicht andere Methoden, welche Ausschluss des Wassers gestatten, zu wesentlich anderen Resultaten führen werden.

Einwirkung von Bariumsuperoxyd auf Thiacetsäureanhydrid oder Diacetylsulfid.

Säureanhydride werden in ätherischer Lösung durch Bariumsuperoxyd zu Superoxyden oxydirt.

Brodie[1]) erläutert die Bildung des Acetylsuperoxyds aus dem Essigsäureanhydrid durch die Gleichung:

$$2\left(\left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}O\right) + Ba\,O_2 = \left.\begin{matrix}CH_3CO\,.\,O\\CH_3CO\,.\,O\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3CO\,.\,O\\CH_3CO\,.\,O\end{matrix}\right\}Ba.$$

Verläuft die Reaction bei Anwendung von Thiacetsäureanhydrid in analoger Weise, so können nach den Gleichungen:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. **3**, 211.

$$\text{I.}\quad 2\left(\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}S\Big) + BaO_2 = \left.\begin{matrix}CH_3CO.S\\CH_3CO.S\end{matrix}\right\}Ba + \left.\begin{matrix}CH_3CO.O\\CH_3CO.O\end{matrix}\right\}$$

$$\text{II.}\quad 2\left(\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\}S\Big) + BaO_2 = \left.\begin{matrix}CH_3CO.S\\CH_3CO.S\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3CO.O\\CH_3CO.O\end{matrix}\right\}Ba.$$

entweder thiacetsaurer Baryt und Acetylsuperoxyd oder essigsaurer Baryt und Acetylsupersulfid als Zersetzungsprodukte erwartet werden.

Thiacetsäureanhydrid

wurde nach Kekule[1]) durch Behandlung von Essigsäureanhydrid mit Fünffach-Schwefelphosphor in der für Gewinnung von Thiacetsäure[2]) angegebenen Weise dargestellt.

Die Ausbeute an, bei 120° übergehendem, Thiacetsäureanhydrid betrug nur 10% vom Gewicht des verwendeten Essigsäureanhydrids.

Behandlung mit Bariumsuperoxyd.

Bariumsuperoxyd zersetzt Thiacetsäureanhydrid unter Feuererscheinung; ist aber das Thiacetsäureanhydrid mit dem zehnfachen Gewicht Aether verdünnt, so tritt die Einwirkung erst nach einiger Zeit unter gelinder Wärmeentwickelung ein.

Eine Lösung von 2,4 Grm. Thiacetsäureanhydrid in 24 Grm. absolutem Aether wurde (auf einmal!) mit 3,6 Grm. (1 Aeq. : 1 Aeq.) trocknem, aus dem Hydrat bereitetem Bariumsuperoxyd versetzt und während der Reaction durch Schütteln damit in allseitige Berührung gebracht.

Die gleich nach vollendeter Einwirkung abfiltrirte ätherische Lösung habe ich in einem, mit der Wasserluftpumpe verbundenen, in lauwarmes Wasser getauchten Kölbchen eingedunstet.

Es hinterblieb ein stechend riechender, bräunlicher, dickflüssiger Rückstand, der in einer Kältemischung kry-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **90,** 312.

[2]) Kekulé, daselbst **123,** 278.

Digitized by Google

stallinisch erstarrte, aber beim Herausnehmen aus derselben sofort wieder zerfloss.

Zwölfstündiges Stehen über Schwefelsäure im Vacuum änderte die Eigenschaften der Substanz nicht.

Als aber dieselbe mit 10 Grm. Aether gemischt, sodann die Mischung über 1 Grm. Bariumsuperoxyd in obiger Weise eingedunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen wurde, hinterblieb nach dem Abdunsten des Aethers ein Product, welches etwas leichter erstarrte und auch nicht so schnell wieder zerfloss.

Nach fünfmaliger Wiederholung dieser Behandlung mit je 1 Grm. Bariumsuperoxyd krystallisirte das Product bei 0° sofort und vollständig und schmolz erst wieder bei 20—21°. Eine sechste Behandlung mit 1 Grm. Bariumsuperoxyd änderte den Schmelzpunkt nicht weiter.

Die Vergleichung des erhaltenen Körpers mit dem von Kekulé[1]) beschriebenen Acetylsupersulfid ergab, dass er mit diesem identisch ist.

Uebrigens war das gewonnene Acetylsupersulfid noch nicht ganz rein; das bewiesen seine gelbliche Farbe und sein Geruch, der noch immer an die im hohen Grade stechend riechenden, anfangs erhaltenen Produkte erinnerte.

Von einer weiteren Reinigung wurde Abstand genommen, da die während der Versuchszeit herrschende hohe Temperatur ein Abpressen der Krystalle nicht gestattete.

Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,1833 Grm. gaben 0,2169 Grm. CO_2 und 0,0745 Grm. H_2O.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_3O.S\\C_2H_3O.S\end{matrix}\right\}$		Gefunden.
C_4	48	32,00	32,27
H_6	6	4,00	4,52
O_2	32	21,33	—
S_2	64	42,67	—
	150	100,00	

1) Ann. Chem. Pharm. **123**, 280.

Das Auftreten des Acetylsupersulfids als Hauptprodukt der Reaction zeigt, dass dieselbe im Sinne der obigen Gleichung (II) verlaufen ist.

Auch bei Anwendung von Bariumsuperoxydhydrat wurde aus Thiacetsäureanhydrid zu mehreren Malen Acetylsupersulfid erhalten.

Arbeitet man genau wie oben angegeben, so ist das Resultat immer das gleiche, weicht man jedoch im Verfahren ab, so kann es eintreffen, dass nur wenig unreines oder gar kein Acetylsupersulfid erhalten wird.

Wirkt z. B. die Anfangs zugesetzte Quantität Bariumsuperoxyd mehrere Stunden auf die ätherische Lösung ein, oder wird die ganze, oben zur Verwendung gekommene Menge Bariumsuperoxyd portionenweise hinter einander eingetragen, so scheiden sich aus der ätherischen Lösung beim Abdunsten Krystallblättchen ab, während das Acetylsupersulfid oft nur in Spuren auftritt.

Die geringe Menge der abgeschiedenen Krystallblättchen machte eine Reinigung und Untersuchung derselben unmöglich. Jedenfalls lässt sich aber wohl annehmen, dass ihrer Bildung diejenige des Acetylsupersulfids voranging.

Es erübrigt noch, die Oxydationsprodukte von Sulfiden, welche zweiwerthige Radicale enthalten, zu untersuchen.

Als Material zu diesen Versuchen diente Aethylendiäthylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2$, welches bereits von Ewerlöf[1]), durch Einwirkung von Aethylnatriummercaptid auf Aethylenbromid, erhalten und durch Salpetersäure in das entsprechende Sulfoxyd übergeführt worden ist.

Bezüglich der Darstellung des Sulfids, als auch des Sulfoxyds liegen nähere Angaben nicht vor.

---

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1871, S. 716.

Digitized by Google

Aethylendiäthylsulfid.

Wird Aethylnatriummercaptid mit Aethylenbromid übergossen, so tritt allmähliche Erwärmung ein, die sich plötzlich bis zur Entflammung des Gemisches steigert.

Um Aethylendiäthylsulfid zu gewinnen, schüttelt man reines, gepulvertes Aethylnatriummercaptid in einem Kolben mit dem dreifachen Gewicht Aether und setzt zu der am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmten Mischung etwas weniger als die berechnete Menge Aethylenbromid.

Die Reaction ist jetzt durchaus nicht heftig.

Man erhält die Mischung einige Zeit im Sieden, fügt nachher Wasser hinzu, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet dieselbe über Chlorcalcium.

Aether und geringe Mengen unangegriffenes Aethylenbromid werden durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt.

Das zurückbleibende Sulfid erleidet beim Destilliren partielle Zersetzung.

Aethylendiäthylsulfoxyd.

Trägt man Aethylendiäthylsulfid in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. ein, so vollzieht sich die Oxydation zu Sulfoxyd ohne Heftigkeit, während das Gemisch nach einander dunkel rothbraun, hellgelb, grün, zuletzt farblos wird.

Die mit Wasser verdünnte Mischung neutralisirt man fast mit Barythydrat, bringt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Baryt bei möglichst gelinder Wasserbadwärme zur Trockne und extrahirt mit kaltem, absolutem Alkohol.

Beim Eindunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure findet starkes Effloresciren statt, in Folge dessen sich die verunreinigenden Farbstoffe am Rande der Krystallisirschale anhäufen, während der grössere Theil des Schaleninhalts aus blendend weissen, glänzenden Krystallschüppchen besteht.

Digitized by Google

Aethylendiäthylsulfoxyd ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich dagegen in Aether.

In der Nähe seines Schmelzpunktes zersetzt es sich unter Bräunung, Aufschäumen und Entwickelung unangenehm riechender Dämpfe.

Nascirender Wasserstoff aus Zink und Schwefelsäure, ebenso Jodwasserstoffsäure bewirken sofort Reduction zu Sulfid; Fünffach-Chlorphosphor greift das Sulfoxyd heftig an; wässrige Lösung von übermangansaurem Kali wird durch dasselbe unter Abscheidung von Manganoxyd entfärbt.

Aethylendiäthylsulfon.

Schüttelt man bei gewöhnlicher Temperatur Aethylendiäthylsulfid mit überschüssiger, wässriger Lösung von übermangansaurem Kali (1:30), so fällt Manganoxyd aus und auf der Oberfläche der Mischung scheiden sich feine Krystallnädelchen ab.

Auf mechanischem Wege isolirt und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, wurden dieselben der Analyse unterworfen und als Aethylendiäthylsulfon erkannt.

0,1184 Grm. gaben 0,1513 Grm. CO_2 und 0,0753 Grm. H_2O.

	Berechnet für $\left.\begin{matrix} C_2H_4 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} S_2O_4$		Gefunden.
C_6	72	33,64	34,85
H_{14}	14	6,54	7,07
S_2	64	29,91	—
O_4	64	29,91	—
	214	100,00	

Die zu hohen Zahlen beruhen auf einem Rückhalt an Sulfid, welches sich auch schon durch seinen Geruch bemerklich machte.

Wird das Aethylendiäthylsulfon mit alkalischen Lösungen erwärmt, so erleidet es Zersetzung unter Bildung noch nicht genau studirter Salze.

Um aus der, bei der Oxydation des Athylendiäthylsulfids resultirenden Mischung das Sulfon bequem zu ge-

winnen, wird deshalb zunächst durch Zusatz von Eisenvitriol die alkalische Reaction beseitigt.

Jetzt kann man ohne Schaden erwärmen und die abfiltrirte Lösung des Sulfons auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfen.

Aus dem Rückstande zieht heisser Alkohol das Sulfon aus.

Die Analyse des einmal aus Wasser umkrystallisirten Produktes lieferte folgende Zahlen:

0,1930 Grm. gaben 0,2378 Grm. CO_2 und 0,1187 Grm. H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.
C	= 33,64	33,60
H	= 6,54	6,83

Aethylendiäthylsulfon krystallisirt in kurzen, harten, farblosen Nadeln, welche bei 136,5° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen, bei hoher Temperatur sogar unzersetzt sieden.

Wasser und Alkohol lösen dieses Sulfon in der Wärme leicht, in der Kälte schwer; von Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird es wenig aufgenommen. Leicht löslich ist es in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, schwieriger in Salzsäure, noch schwieriger in Essigsäure.

Die chemischen Agentien, von denen gesagt ist, dass sie auf Aethylendiäthylsulfoxyd zersetzend einwirken, lassen das Aethylendiäthylsulfon unverändert.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch die Sauerstoffderivate des Diäthylensulfids[1]) sich in ihrem Verhalten wie Sulfoxyd und Sulfon unterscheiden werden.

[1]) Ueber das Moleculargewicht dieser Verbindungen herrschen Zweifel (vergl. Neues Handwörterb. Chem. I, S. 161 u. 162).

Dasselbe kann nicht wohl ein anderes sein, als dasjenige der Sauerstoffderivate des Aethylendiäthylsulfids, wie man aus den gleichen Bildungsweisen der beiden Sulfide schliessen darf.

Da nun das Aethylendiäthylsulfoxyd und Sulfon, $C_2H_4 \begin{matrix} SO\,C_2H_5 \\ SO\,C_2H_5 \end{matrix}$

Sulfoxyde und Sulfone in ihrem Verhalten gegen Salpetersäure.

Einwirkung von Salpetersäure auf Diisamylsulfoxyd (bei höherer Temperatur).

Erhitzt man Diisamylsulfoxyd mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. im geschlossenen Rohr während 15 Stunden im Wasserbade und neutralisirt sodann den Röhreninhalt mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Blei, so lässt sich aus dem Gemisch durch Aether noch ziemlich viel unverändertes Sulfoxyd extrahiren.

Wird nach vollständiger Entfernung des Sulfoxyds die filtrirte wässrige Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und auf dem Wasserbade eingedampft, so hinterbleibt ein saurer im Vacuum über Schwefelsäure erstarrender Syrup.

Die Eigenschaften und eine Analyse des daraus erhaltenen Barytsalzes zeigten, dass er aus Isamylsulfonsäure besteht.

Analyse des zwischen Filtrirpapier gepressten Salzes:

I. 0,1205 Grm. verloren bei 130⁰ 0,0068 Grm. H_2O.

II. 0,1137 Grm. trockner Substanz hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0599 Grm. $Ba\,SO_4$.

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_5\,H_{11}\,SO_2\,O \\ C_5\,H_{11}\,SO_2\,O\end{matrix}\right\}Ba + 1^1/_2\,H_2O$		Gefunden. I.	II.
$1^1/_2\,H_2O$	5,79	5,64	—
Berechn. auf trockne Substanz			
Ba	31,21	—	30,98

---

resp. $C_2\,H_4\begin{matrix}SO_2\,C_2\,H_5 \\ SO_2\,C_2\,H_5\end{matrix}$, zwei Atome Schwefel im Molekül enthalten, so müssen auch im Molekül des Diäthylensulfoxyds und -Sulfons zwei Atome Schwefel, entsprechend den Formeln $C_2\,H_4\begin{matrix}SO \\ SO\end{matrix}C_2\,H_4$, resp. $C_2\,H_4\begin{matrix}SO_2 \\ SO_2\end{matrix}C_2\,H_4$, angenommen werden.

Digitized by Google

Salpetersäure erzeugt somit selbst unter solchen Verhältnissen, bei denen ein grosser Theil des Diisamylsulfoxyds unangegriffen bleibt, aus letzterem nicht Sulfon, sondern Sulfonsäure.[1])

Verhalten von Diisamylsulfon gegen Salpetersäure (bei gewöhnlicher Temperatur).[2])

Nachdem die in einer Porzellanschale befindliche Lösung von 1 Grm. Diisamylsulfon in 1 Grm. reinem Salpetersäurehydrat während 10 Wochen über Aetzkalk gestanden hatte, war das meiste Sulfon krystallinisch abgeschieden; den Krystallen haftete aber eine gewisse Menge eines sauer reagirenden, fast geruchlosen Syrups an, welcher Salpetersäure enthielt und bei weiterem Stehen über Aetzkalk ganz allmählich zu Sulfon erstarrte.

Ob dieser Syrup eine chemische Verbindung von Salpetersäure mit dem Sulfon enthält, muss dahingestellt bleiben.[3])

Verhalten des Diisobutylsulfoxyds gegen Salpetersäure (bei gewöhnlicher Temperatur).

Um das Verhalten des Diisamylsulfons gegen Salpetersäure mit dem eines Sulfoxyd zu vergleichen, wurde,

---

1) Der Bildung von Isopropylsulfonsäure, welche Claus und Kühtze durch Behandeln von Diisopropylsulfid erhielten (vergl. S. 459), geht wohl die Entstehung des Sulfoxyds vorauf.

Als Diisopropylsulfid mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure in Reaction gebracht wurde, hinterblieb, nach dem Verjagen der überschüssigen Salpetersäure auf dem Wasserbade, ein saurer Syrup, aus welchem, wie erwartet, Zink und Schwefelsäure, ebenso Jodwasserstoffsäure, sofort Diisopropylsulfid reducirten.

Aus Phenyläthylsulfid konnte durch Behandlung mit Salpetersäure ein dickflüssiges Produkt erhalten werden, aus welchem durch genannte Reagentien sofort Phenyläthylsulfid frei gemacht wurde.

2) Alle, auch die in Wasser schwer löslichen Sulfone, werden von concentrirter Salpetersäure in jedem Verhältniss gelöst.

3) Möglicherweise gestatten die den Sulfonen entsprechenden, vielleicht mit Hülfe von übermangansauren Salzen darstellbaren Selen- oder Tellurverbindungen eine Entscheidung dieser Frage.

Digitized by Google

ebenfalls während 10 Wochen, eine Lösung von Diisobutylsulfoxyd in 3 Grm. reinem Salpetersäurehydrat über Aetzkalk gestellt.

In diesem Falle hatten sich keine Krystalle abgeschieden; das Ganze war ein farbloser, saurer, salpetersäurehaltiger[1]) Syrup.

Bestimmung des Salpetersäuregehaltes:

I. 0,2930 Grm. erforderten 12,55 Cc. $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge.
II. 0,2570 „ „ 11,00 „ „ „

Berechnet für $(C_4H_9)_2SO\,HNO_3$		Gefunden. I.	II.
HNO_3	28 %	26,98	26,96

Von einem Molekül Diisobutylsulfoxyd war ein Molekül Salpetersäure zurückgehalten worden.

Wird salpetersaures Diisobutylsulfoxyd in warmes Wasser gegossen, so sammelt sich auf diesem eine ölige Schicht an, welche nach mehrmaligem Schütteln mit neuen Mengen Wasser an dasselbe fast alle Salpetersäure abgiebt und über Schwefelsäure grösstentheils zu Sulfoxyd erstarrt.

Nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier schmilzt dieses Sulfoxyd bei 68,5.°

Salpetersaures Diäthylsulfoxyd.

2 Grm. Diäthylsulfid wurden allmählich in 10 Grm. ganz reine Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. eingetragen.

Das Gemisch stand zuerst über Schwefelsäure, nachher einige Monate über Aetzkalk. Es hinterblieb ein saurer Syrup, der auch bei längerem Stehen über Aetzkalk seine Eigenschaften nicht mehr änderte.

Bestimmung des Salpetersäuregehaltes:

---

[1]) Alle Sulfoxyde reagiren neutral, ihre salpetersauren Verbindungen dagegen intensiv sauer; der Gehalt an Salpetersäure kann daher durch Titriren mit Alkali bestimmt werden.

Digitized by Google

I. 0,2518 Grm. erforderten 14,75 Cc. $^{1}/_{10}$ Normallauge.
II. 0,3383 „ „ 19,85 „ „ „

Berechnet für $(C_2H_5)_2SO\,HNO_3$		Gefunden.	
		I.	II.
HNO_3	37,28 %	36,90	36,97

Hier hatte also wieder ein Molekül Sulfoxyd ein Molekül Salpetersäure gebunden.

Verhalten des Aethylendiäthylsulfoxyds gegen Salpetersäure (bei gewöhnlicher Temperatur).

Zu 6 Grm., mit 18 Grm. Wasser verdünntem, reinem Salpetersäurehydrat wurden nach und nach 1,5 Grm. Aethylendiäthylsulfid gefügt.

Die Entfernung der Salpetersäure geschah ebenso wie bei der Darstellung des salpetersauren Diäthylsulfoxyds.

Nach sechswöchentlichem Stehen über Aetzkalk resultirte ein dickflüssiger saurer Syrup.

Bestimmung des Salpetersäuregehaltes:

I. 0,2939 Grm. erforderten 13,43 Cc. $^{1}/_{10}$ Normallauge.
II. 0,3378 „ „ 15,45 „ „ „

Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2O_2 + 2\,HNO_3$			
$2\,HNO_3$	40,91 %		
Berechnet für $\left.\begin{matrix}C_2H_4\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2O_2 + HNO_3$		Gefunden.	
		I.	II.
HNO_3	25,71	28,79	28,81

Von einem Molekül Aethylendiäthylsulfoxyd sind demnach weniger als zwei Moleküle, aber mehr als ein Molekül Salpetersäure zurückgehalten.

Nachdem das erhaltene Produkt in sehr dünner Schicht vier Tage im Vacuum über Aetzkalk gestanden hatte, wurde in zwei Proben die Salpetersäure wiederum bestimmt.

Digitized by Google

I. 0,3422 Grm. erforderten 14,7 Cc. $^1/_{10}$ Normallauge, entsprechend 27,06 % HNO_3.

II. 0,2527 Grm. erforderten 10,92 Cc. $^1/_{10}$ Normallauge, entsprechend 27,22 % HNO_3.

Der geringe Salpetersäureverlust, welchen die Substanz während dieser Zeit erlitt, spricht dafür, dass sie nicht etwa ein Gemenge von Aethylendiäthylsulfoxyd mit Salpetersäure, sondern eine chemische Verbindung ist, die in Folge von langsam vorschreitender Dissociation Salpetersäure entlässt.

Der gewonnene Syrup ist etwas dickflüssiger, als die beiden beschriebenen salpetersauren Sulfoxyde, gleicht diesen aber sonst vollkommen, riecht auch wie sie, nur kaum wahrnehmbar nach Salpetersäure.[1]

Um die Dissociation noch weiter vorschreiten zu lassen, wurde die Substanz während sechs Wochen über Aetzkalk gestellt.

Nach dieser Zeit war die Salpetersäure bis auf wenige Procente entwichen, und die rückständige Masse bestand zum grössten Theile aus krystallinisch abgeschiedenem Aethylendiäthylsulfoxyd.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind, kurz zusammengefasst, folgende.

Das bisher noch nicht beschriebene Phenyläthylsulfid entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenylnatriummercaptid.

Reines Diisobutylsulfoxyd schmilzt bei 68,5°.

Mit Hülfe von übermangansaurem Kali können sowohl Sulfoxyde, als auch die entsprechenden Sulfide zu Sulfonen oxydirt werden.

Sulfone lassen sich auch aus solchen Sulfiden gewinnen, welche ein oder zwei Radicale enthalten, welche sich von einem primären oder secundären Isoalkohol ableiten.

Von solchen Sulfonen sind dargestellt:

---

[1] Dieses Abdunsten geringer Mengen Salpetersäure dürfte in der Einwirkung atmosphärischer Feuchtigkeit seinen Grund haben.

Digitized by Google

Diisamylsulfon (mit 2 anormalen primären Radicalen).
Diisobutylsulfon dto.
Isamyläthylsulfon (mit 1 anorm. prim. u. 1 normal. Radic.).
Diisopropylsulfon (mit 2 anormalen secundären Radic.).

Aus Methyläthylsulfid resp. Phenyläthylsulfid sind noch erhalten:

Methyläthylsulfon (mit 2 verschied. normal. Fett-Radic.).
Phenyläthylsulfon (mit 1 aromat. u. 1 normal. Fett-Radic.).

Aus Aethylendiäthylsulfid lässt sich ein Sulfon darstellen, dessen Molekül zwei Mal SO_2 enthält, nämlich:

Aethylendiäthylsulfon (mit 1 zweiwerthigen und 2 einwerthigen Radicalen).

Die früheren Angaben, dass Diäthylsulfon und Dimethylsulfon durch nascirenden Wasserstoff zu Diäthylsulfid, resp. Dimethylsulfid reducirt werden, sind irrig, und beruhen darauf, dass die in Reaction gebrachten, mit Hülfe von Salpetersäure dargestellten Sulfone Sulfoxyd enthielten.

Die Sulfoxyde erleiden in der Hitze Zersetzung, werden durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, sowie Jodwasserstoffsäure reducirt, durch Fünffach-Chlorphosphor unter Rückbildung der Sulfide heftig angegriffen und durch übermangansaures Kali sofort oxydirt.

Die Sulfone hingegen lassen sich unzersetzt destilliren und zeigen sich gegen die angeführten chemischen Agentien äusserst beständig.

Bei der Einwirkung von wässrigen Lösungen übermangansaurer Salze auf Sulfide, welche, wie z. B. Benzoyläthylsulfid, $\left.\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S$, ein Säureradical enthalten, tritt Spaltung des Moleküls in der Weise ein, dass sich z. B. aus genanntem Sulfid Benzoësäure und Aethylsulfonsäure bilden.

Wird Thiacetsäureanhydrid mit Bariumsuperoxyd unter geeigneten Bedingungen in Reaction gebracht, so entstehen essigsaurer Baryt und Acetylsupersulfid.

Aus Diisamylsulfoxyd entsteht durch Salpetersäure bei höherer Temperatur nicht Diisamylsulfon, sondern Isamylsulfonsäure.

Ob Sulfone mit Salpetersäure Verbindungen eingehen, ist zweifelhaft.

Sulfoxyde, welche nur einwerthige (gleichviel ob normale oder anormale) Radicale enthalten, liefern mit Salpetersäure ziemlich unbeständige Verbindungen, in denen auf ein Molekül Sulfoxyd die Bestandtheile eines Moleküls Salpetersänre enthalten sind.

Aethylendiäthylsulfoxyd vermag Salpetersäure nur äusserst locker zu binden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium.

Ueber eine neue Synthese des Glykocyamins;

von

M. Nencki und **N. Sieber.**

Bekanntlich machte Strecker[1]) die Beobachtung, dass Glykocoll und Cyanamid in wässriger Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt, sich bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen zu einem neuen Körper — dem Glykocyamin = $C_3N_3H_7O_2$ — vereinigen. Später haben auf ähnliche Weise Vollhard und auch Strecker[2]) aus Cyanamid und Sarkosin das Kreatin, und Salkowski so wie Baumann[3]) aus Cyanamid und Alanin das Alakreatin dargestellt. Wir haben nun gefunden, dass Glykocoll und kohlensaures Guanidin beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösung sich glatt zu Glykocyamin und kohlensaurem Ammoniak, gemäss der Gleichung:

$$(C_2H_5NO_2)_2 + (CH_3H_6)_2CO_3 = (C_3H_7N_3O_2)_2 + (NH_4)_2CO_3$$

---

1) Compt. rend. T. 52, p. 1212.

2) Ann. Chem. Pharm. **157**, 4.

3) Daselbst **167**, 83.

umsetzen. Das zweckmässigste Verfahren zur Bereitung des Glykocyamins auf diese Weise ist folgendes:

15 Gew.-Theile Glykocoll und 18 Gew.-Theile kohlensaures Guanidin werden in wenig Wasser gelöst und in einem Kölbchen auf dem Sandbade gekocht. Sobald das Wasser bis auf geringen Rest verdampft ist, findet eine reiche Ammoniak- und Kohlensäureentwicklung statt, wobei die Temperatur der Schmelze auf etwa 140° ansteigt. Man entfernt das Kölbchen vom Sandbade, lässt erkalten und fällt durch Zusatz von Wasser das entstandene, schwer lösliche Glykocyamin. Die abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und das Filtrat von Neuem wie oben behandelt. Durch vier- bis fünfmalige Wiederholung dieser Operation wird nach und nach alles Glykocoll und kohlensaure Guanidin nach der obigen Gleichung zersetzt. Dieses Verfahren liefert schon ein reines weisses Produkt. Das zur Analyse verwendete Präparat haben wir bereitet durch Auflösen des Glykocyamins, dem einige Tropfen Natronlauge zugesetzt wurden, Filtriren und Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure. Beim Erkalten krystallisirt das Glykocyamin in mikroskopischen rhombischen Prismen aus. Doch erhielten wir auch beim langsamen Erkalten der wässrigen Lösung das Glykocyamin in Centimeter langen glashellen Nadeln. Die Elementaranalysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben mit der Formel $C_3H_7N_3O_2$ übereinstimmende Zahlen.

0,2708 Grm. der Substanz gaben 0,3074 Grm. CO_2 und 0,148 Grm. H_2O oder 30,95 % C und 6,07 % H.

Ferner 0,1715 Grm. der Substanz gaben 0,1936 Grm. CO_2 und 0,0944 Grm. H_2O oder 30,78 % C und 6,10 % H.

0,2233 Grm. der Substanz gaben 74,5 Ccm. N-Gas bei 18° Temp. und 709 Mm. Barom. oder 35,9 % N.

	Versuch.				Theorie.
C	30,95	und	30,78 %	C_3	30,77 %
H	6,07	„	6,10 „	H_7	5,94 „
N	—	„	35,90 „	N_3	35,89 „
O	—	„	— „	O_2	— „

Das so erhaltene Glykocyamin betrachten wir mit dem nach der Strecker'schen Methode erhaltenen als identisch. Unser Präparat, ähnlich wie das von Strecker, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, leichter in heissem, unlöslich in Alkohol. Mit Schwefelsäure und Salzsäure erhielten wir die schön krystallisirenden, in Wasser leicht löslichen Salze. Das von uns analysirte, im Exsiccator über SO_4H_2 getrocknete salzsaure Glykocyamin enthielt 22,84 % Chlor. Die Formel $C_3H_7N_3O_2HCl$ verlangt 23,12 % Cl. Mit essigsaurem Kupfer gekocht gab unser Glykocyamin einen blauen, aus mikroskopischen Krystallen bestehenden Niederschlag, der nach Strecker's Analysen nach der Formel $(C_3H_6N_3O_2)_2Cu$ zusammengesetzt ist. Zu verzeichnen wäre nur eine Differenz, die Löslichkeit des Glykocyamins in kaltem Wasser betreffend. Während Strecker angiebt, dass das Glykocyamin in 126 Theilen kalten Wassers sich löst, haben wir gefunden, dass ein Theil des nach unserem Verfahren bereiteten Glykocyamins erst von 227 Theilen Wasser bei 14,5° gelöst wird. Da wir jedoch in der Krystallform und dem übrigen Verhalten zwischen dem Strecker'schen und unserem Glykocyamin keinen merkbaren Unterschied fanden, so sind wir immerhin geneigt, die beiden Körper als identisch zu betrachten.

Man kann mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass in dieser Reaction das Guanidin zunächst in Cyanamid und Ammoniak zerfällt. Dafür spricht die kürzlich in diesem Journale publicirte Beobachtung[1]), dass Guanidin mit Phenol, mit welchem es in keine Reaction tritt, auf 140° erwärmt, glatt in Melamin übergeht. Das Melamin entsteht dabei erst secundär durch Polymerisation des Cyanamids.

Nach vorläufigen Versuchen ist die Reaction zwischen kohlensaurem Guanidin und Amidosäuren eine sehr allgemeine, und wir behalten uns die weitere Bearbeitung derselben vor.

---

[1]) Bd. 17, 235.

Gelegentlich der Bereitung des Glykocyamins wurden wir auf einen Körper aufmerksam, der sich bildet, wenn wässrige Lösung von Glykocoll und kohlensaurem Guanidin auf dem Wasserbade concentrirt wird. Beim Erkalten der warm gesättigten Lösung krystallisirt diese Substanz in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln aus. Die nähere Untersuchung derselben zeigte, dass sie ein Doppelsalz von Glykocoll und kohlensaurem Guanidin, und nach der Formel $C_2H_5NO_2 + (CN_3H_6)_2CO_3 + H_2O$ zusammengesetzt ist. Dieses Salz schmilzt schon unter 100°, wobei es das Krystallwasser verliert. Mit kohlensaurem Kupfer erwärmt giebt es kohlensaures Guanidin und Glykocollkupfer. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Salpetersäure fällt daraus unter Kohlensäureentwicklung salpetersaures Guanidin, das abfiltrirt, über SO_4H_2 getrocknet und analysirt wurde.

0,1295 Grm. der Substanz gaben 54 Ccm. N-Gas bei 15° und 714 Mm. Barom. oder 45,61 % N.

Die Formel $CN_3H_5NO_3H$ verlangt 45,90 % N.

Ausserdem ergaben die Elementaranalysen dieses Doppelsalzes mit der Formel $C_2H_5NO_2 + (CN_3H_6)_2CO_3 + H_2O$ übereinstimmende Zahlen.

0,2591 Grm. der über SO_4H_2 getrockneten Substanz gaben 0,2062 Grm. CO_2 und 0,1673 Grm. H_2O oder 21,70 % C und 7,18 % H, und 0,2914 Grm. der Substanz gaben 0,2325 Grm. CO_2 und 0,1893 Grm. H_2O oder 21,76 % C und 7,22 % H.

Die obige Formel verlangt aber 21,97 % C und 6,96 % H.

Bern, im Juli 1878.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google